

SÉRIE A, N° 3380

N° D'ORDRE :

4252

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

FRANÇOIS GAULT

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'HYDROGÉNOLYSE
DES CARBURES CYCLOPENTANIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 avril 1958 devant la Commission d'examen.

MM. GAULT.....	<i>Président.</i>
DUPONT	} <i>Examineurs.</i>
KIRRMANN.....	
KASTLER.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552210_0050

SÉRIE A, N° 3380

N° D'ORDRE :

4252

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

FRANÇOIS GAULT

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'HYDROGÉNOLYSE
DES CARBURES CYCLOPENTANIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 avril 1958 devant la Commission d'examen.

MM. GAULT..... *Président.*

DUPONT.....

KIRRMANN.....

KASTLER.....

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960



A LA MÉMOIRE DE NOTRE MAÎTRE GEORGES DUPONT

Directeur Honoraire de l'École Normale Supérieure,
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Respectueux hommage.

A MA MÈRE

A MA FEMME

A MON PÈRE, LE DOCTEUR A. GAULT

A MON ONCLE, LE PROFESSEUR HENRY GAULT

En témoignage de ma profonde affection.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à M. le Professeur Henry Gault, dont les conseils et les encouragements m'ont été précieux tout au cours de mes études, et en particulier au cours de la réalisation de ce travail.

M. le Professeur Kirrmann, Directeur adjoint de l'École Normale Supérieure, a toujours suivi de très près et encouragé mon travail et m'a permis d'utiliser tous les moyens de son laboratoire. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie également M. le Professeur Kastler pour ses suggestions et conseils en ce qui concerne le sujet de chimie physique.

Je ne saurais trop remercier mon Maître J.-E. Germain, Professeur à la Faculté de Lille, qui m'a confié le sujet de l'hydrogénolyse des cycles pentaniques, m'a initié aux techniques de la catalyse et m'a fait bénéficier de sa grande expérience dans le domaine de la catalyse.

Je remercie également :

M. R. Dulou, Directeur de Recherches, en qui j'ai toujours trouvé un conseiller éclairé ;

M. le Professeur Conia (Caen), sur les conseils duquel ont été réalisées les méthylations et les purifications des cétones ;

Ma femme, Yvonne Gault, qui a contribué à la rédaction de cette thèse et qui m'a sans cesse aidé au cours de mon travail.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'HYDROGÉNOLYSE DES CARBURES CYCLOPENTANIQUES (*)

Par FRANÇOIS GAULT

INTRODUCTION

Généralités sur les réactions de contact. — Les réactions de contact des hydrocarbures se divisent en deux grands groupes :

1) celles qui se produisent sur catalyseurs conducteurs (platine, nickel, etc.) ou semiconducteurs (Cr_2O_3 , MoS_2 , etc.). Ce sont des réactions d'hydrogénation ou de déshydrogénation ;

2) celles qui se produisent sur catalyseurs acides (silice, chlorure d'aluminium, etc.). Ce sont des réactions d'alcoylation et d'isomérisation.

Une série de réactions, groupées sous le nom de craquage catalytique se produisent à la fois sur catalyseurs conducteurs et sur catalyseurs acides, avec des mécanismes différents.

Nous réserverons le nom d'hydrogénolyse aux réactions de craquage sur catalyseurs conducteurs.

Ces réactions n'ont lieu, en effet, qu'en présence d'hydrogène, alors que les réactions de craquage sur catalyseurs acides se produisent en l'absence d'hydrogène, selon le mécanisme ionique.

Parmi les métaux. — 1) Le nickel est certainement le meilleur catalyseur d'hydrogénolyse :

Il permet la coupure de toutes les liaisons sans exception à des températures relativement basses :

— Le cyclopropane est ouvert dès 80° ⁽¹⁾.

— Le cyclobutane dès 180° ⁽²⁾.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques.

(1) R. WILLSTATTER et J. BRUCE, *Ber.*, 1907, **40**, 4456.

(2) R. WILLSTATTER et J. BRUCE, *Ber.*, 1907, **40**, 3979.

— Les aliphatiques dès 150° et la réaction est très importante à 200° ⁽³⁾.

— L'hydrogénolyse des chaînes latérales des carbures aromatiques intervient à 200° ⁽⁴⁾; la déalcoolation de ces carbures intervient à 250° ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾.

Il résulte de la température basse d'hydrogénolyse des aliphatiques sur nickel que les carbures hydrogénolysés à plus hautes températures donnent des produits dégradés :

Les carbures cyclopentaniques sont ouverts vers 240° et donnent des paraffines de plus bas poids moléculaires ⁽⁷⁾; les carbures cyclohexaniques, à partir de 280°, avec formation de méthane ⁽⁸⁾.

Les carbures cycliques à plus de six carbones dans le cycle sont hydrogénolysés après une isomérisation en cyclohexaniques intervenant vers 200°-250° ⁽⁹⁾ et les noyaux aromatiques, après une hydrogénation intervenant vers 200° ⁽³⁾.

2) Sur platine, les réactions d'hydrogénolyse ont été observées à plus hautes températures que sur le nickel, uniquement sur les cycles propaniques à 120° ⁽¹⁰⁾, butaniques à 180° ⁽¹¹⁾ et pentaniques à 200°-310° ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾.

Au contraire, l'hydrogénolyse des aliphatiques n'intervient qu'à partir des chaînes à plus de huit carbones et très faiblement ⁽¹⁴⁾. L'hydrogénolyse des cycles hexaniques et les réactions de déalcoolation n'ont pas été observées.

⁽³⁾ K. MORIKAWA et H. S. TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1795; 1937, **59**, 1103.

⁽⁴⁾ P. SABATIER, *Catalyse en chimie organique*, Paris, 1932.

⁽⁵⁾ C. C. HALL, *Chem. and Ind.*, 1935, **54**, 208.

⁽⁶⁾ S. I. KHROMOV, S. S. NOVIKOV et N. D. ZELINSKII, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1952, **85**, 1053-1056; 1952, **87**, 613-616.

⁽⁷⁾ B. A. KAZANSKII et al., *Izvest. Akad. Nauk SSSR*, 1947, 183-190; *J. obs. Khim.*, 1939, **9**, 447-452; *Dokl. Akad.*, 1950, **72**, 512; 1948, **62**, 83-86.

⁽⁸⁾ P. SABATIER, *Ann. Chim. et Phys.*, 1905 [8], **4**, 363-457.

⁽⁹⁾ H. MEERWEIN et K. VAN EMSTER, *Ber.*, 1920, **53**, 1815.

⁽¹⁰⁾ B. A. KAZANSKII, M. LUKINA et V. OVODOVA, *Izvest. Akad. Nauk SSSR OXV*, 1954, 878-881; *Chem. Abstr.*, 1955, **49**, 13906 a. *Communication au XVI^e Congrès International de Chimie*, Paris, 1957; résumés des communications, p. 157.

⁽¹¹⁾ B. A. KAZANSKII et M. YU LUKINA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1949, **65**, 693-696; 1950, **74**, 263-266; *Chem. Abstr.*, 1951, **45**, 2879 c.

⁽¹²⁾ N. D. ZELINSKII, B. A. KAZANSKII et A. F. PLATE, *Ber.*, 1933, **66 B**, 1415.

⁽¹³⁾ B. A. KAZANSKII et T. S. BULANOVA, *Izvest. Akad. Nauk SSSR OXV*, 1947, 29-40 s. q.

⁽¹⁴⁾ N. D. ZELINSKII et B. A. KAZANSKII, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1934, **3**, 168-170; *Chem. Abstr.*, 1935, **29**, 153.

Il en résulte :

a) que les carbures aliphatiques obtenus comme produits primaires de l'hydrogénolyse des cycles ne sont pas dégradés ⁽¹³⁾ ;

b) que sur platine les cycles à plus de six carbones donnent des carbures cyclohexaniques substitués ⁽¹⁵⁾.

3) Le palladium est déjà un mauvais catalyseur d'hydrogénolyse :

Sur palladium, seuls les cycles propaniques sont ouverts ⁽¹⁶⁾, mais l'hydrogénolyse du spiropentane s'arrête à un carbure cyclopropanique ⁽¹⁷⁾.

Les cycles pentaniques et à plus de six carbones sont isomérisés en cyclohexaniques ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁹⁾.

4) Le cuivre n'a d'action catalytique qu'à partir de 450° où il ouvre les cycles pentaniques et hexaniques ⁽²⁰⁾ ⁽²¹⁾ alors qu'il n'a pratiquement pas d'action sur l'éthane.

5) Les oxydes ou sulfures semi-conducteurs ne donnent de réactions d'hydrogénolyse qu'à des températures supérieures à 400°, à côté de réactions d'isomérisation et d'aromatisation ⁽²²⁾ ⁽²³⁾.

L'effet de la pression d'hydrogène sur la vitesse de réaction permet de classer les catalyseurs en deux groupes :

— la pression d'hydrogène ralentit les réactions d'hydrogénolyse sur nickel et platine ⁽²⁴⁾ ⁽²⁵⁾ ;

— elle accélère les réactions d'hydrogénolyse sur cuivre et sur semi-conducteurs.

⁽¹⁵⁾ S. I. KHROMOV et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1953, **89**, 1025-1028 ; *Chem. Abstr.*, 1954, **48**, 6383 i ; *J. obs. Khim.*, 1954, **24**, 1562-1566 ; *Chem. Abstr.*, 1955, **49**, 11573 e ; *Ibidem*, 1954, **24**, 1360-1364 ; *Chem. Abstr.*, 1955, **49**, 12318 h.

⁽¹⁶⁾ N. ZELINSKII et B. A. KAZANSKII, *Ber.*, 1927, **60**, 1096.

⁽¹⁷⁾ N. D. ZELINSKII et A. E. USPENSKII, *Ber.*, 1913, **46**, 169.

⁽¹⁸⁾ V. PRELOG, V. BOARDLAND et S. POLIAK, *Helv. Chim. Acta*, 1955, **38**, 434-440.

⁽¹⁹⁾ E. I. MARGOLIS et L. I. MARAKOVA, *Vestnik Serie Fiz. Mat. Est. Nauk*, 1954, n° 8, 79-82 ; *Chem. Abstr.*, 1956, **50**, 200 g.

⁽²⁰⁾ V. IPATIEFF, *Catalytic reactions at high pressures and temperatures*, N. Y., 1936, pp. 373-412.

⁽²¹⁾ V. IPATIEFF, N. ORLOV et N. LICHATCHEV, *Ber.*, 1930, **63**, 156 ; *Ber.*, 1929, **62**, 593, 719 ; *Ber.*, 1927, **60**, 1963.

⁽²²⁾ P. V. PUCHKOV et A. F. NIKOLAËVA, *J. obs. Khim.*, 1939, **9**, 280-284 ; *Chem. Abstr.*, 1939, **33**, 6254 ; *Ibidem*, 1938, **8**, 1677-1681, 1756-1762 ; *Chem. Abstr.*, 1939, **33**, 4968 ; *J. obs. Khim.*, 1938, **8**, 1153-1166 ; *Chem. Abstr.*, 1939, **33**, 3766 ; *Ibidem*, 1942, **12**, 240-245.

⁽²³⁾ Y. KOZAKA, *J. Soc. Ind. Japan*, 1941, **44**, 21-22 ; *Chem. Abstr.*, 1941, **35**, 5099.

⁽²⁴⁾ B. A. KAZANSKII et E. M. TERENT'YVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1950, **72**, 511 ; *Chem. Abstr.*, 1950, **44**, 7785.

⁽²⁵⁾ I. A. MUSAËV, *Ibidem*, 1949, **61**, 397-400.

Cette classification correspond à celle qui pourrait être établie selon les températures de réaction : l'hydrogénolyse se produit en dessous de 300° sur platine, nickel, palladium ; au-dessus de 400° sur cuivre et semi-conducteurs.

Études des réactions d'hydrogénolyse sur les catalyseurs du premier groupe. — A) Dans l'hydrogénolyse des aliphatiques sur nickel, Ipatieff constate que la coupure des liaisons C-C ter-sec est empêchée sélectivement par la pression d'hydrogène ⁽²⁶⁾ ⁽²⁷⁾ ⁽²⁸⁾.

B) A la suite d'une étude sur une série de polyméthylcyclopentanes, Kazanskii constate les faits suivants :

— La vitesse d'hydrogénolyse sur platine diminue très vite quand augmente le nombre des substituants (de 10 à 1 du méthylcyclopentane au diméthyl 1-3 cyclopentane) ⁽²⁹⁾.

— Dans tous les cas, la vitesse de coupure des liaisons C-C bisecondaires est plus grande que celle des liaisons C-C tertiaires-secondaires ⁽³⁰⁾.

C) Dans l'hydrogénolyse des cycles propaniques sur platine, Kazanskii montra que la liaison hydrogénolysée de préférence était la liaison la moins encombrée du cycle ⁽¹⁰⁾.

Dans l'hydrogénolyse des cycles butaniques, au contraire, la vitesse de coupure des diverses liaisons est la même ⁽¹¹⁾.

But de notre travail. — Le fait essentiel qui ressort, tant des travaux de Kazanskii sur platine que des travaux d'Ipatieff sur nickel, est que la vitesse de coupure des liaisons C-C secondaires-tertiaires est en général plus faible que la vitesse de coupure des liaisons C-C bisecondaires ou secondaires-primaires.

L'objet de ce travail a donc été de préciser ce fait et de voir si ces différences de vitesses dépendaient des conditions expérimentales.

Le choix de la réaction d'hydrogénolyse étudiée, du catalyseur et du support, résulte des travaux antérieurs :

— Le platine ne provoque pas, comme le nickel, la dégradation des produits primaires de la réaction.

⁽²⁶⁾ V. IPATIEFF et V. HAENSEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 345-346.

⁽²⁷⁾ V. IPATIEFF et V. HAENSEL, *Ind. Eng. Chem.*, 1947, **39**, 853-857.

⁽²⁸⁾ V. IPATIEFF, U. S. Patent, 2 441 663 ; U. S. Patent, 2 422 670 ; U. S. Patent 2 422 672, U. S. Patent, 2 422 675.

⁽²⁹⁾ B. A. KAZANSKII, *Usp. Khim.*, 1948, **17**, 655.

⁽³⁰⁾ a) B. A. KAZANSKII, Z. A. RUMANTSEVA et M. L. BATUEV, *Izvest.*, 1957, 180 ; *Chem. Abstr.*, 1948, **42**, 4535 ; b) *Ibidem*, 1947, 473-492 ; *Chem. Abstr.*, 1948, **42**, 4536.

— L'ouverture des cycles pentaniques sur platine ne s'accompagne apparemment pas d'isomérisation comme c'est le cas pour l'ouverture des cycles propaniques.

— Le support alumine, dans les conditions des expériences, n'isomérisé et ne craque que très faiblement les carbures cyclopentaniques et aliphatiques, au moins jusqu'aux octanes.

— *Le sujet de notre étude sera donc l'étude de la composition des produits formés dans l'hydrogénolyse des carbures cyclopentaniques sur platine-alumine.*

PREMIÈRE PARTIE

Hydrogénolyse de carbures simples : méthylcyclopentane et diméthyl-1-3-cyclopentane.

— En étudiant l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane sous 1 atm sur platine-charbon à 10 p. 100 de platine, Kazanskii remarqua que la composition du catalysat ne variait pas entre 270° et 310° (30).

Une théorie de l'hydrogénolyse a été établie par Raik (31) sur la base de cette observation.

Elle suppose que les rapports des vitesses de coupure des liaisons cycliques restent constants quelles que soient les conditions expérimentales.

Il nous a paru important de vérifier ou d'infirmer ce fait.

— Nous avons donc répété, avec des moyens d'analyse plus puissants, les expériences de Kazanskii sur le méthylcyclopentane, mais dans des conditions expérimentales plus larges (température variant de 250° à 350°, pression initiale d'hydrogène variant de 30 à 70 atm, pourcentage du platine sur l'alumine variant de 20 p. 100 à 0,15 p. 100).

Dans les mêmes conditions, a été étudiée l'hydrogénolyse du diméthyl-1-3-cyclopentane que Kazanskii n'avait réalisée que sous 1 atm et à 310°.

L'utilisation de la pression et de catalyseurs à faibles pourcentages de platine nous oblige à augmenter les temps de contact, donc à opérer en phase gaz à l'autoclave.

Cette technique exige une mise au point sur les conditions d'hydrogénolyse et sur la reproductibilité des expériences.

(31) S. E. RAIK, *Viestnik M. G. U.*, 6, n° 2, *Serie Fiz. Mat. Est. Nauk*, 1951, n° 1, 67-75.

I. — CONDITIONS D'HYDROGÉNOLYSE

L'autoclave est porté en un temps t_1 (temps de chauffe) à la température T (température d'équilibre), à laquelle il est maintenu pendant le temps t_2 (temps de réaction).

Nous avons pu montrer que :

1) une partie importante de la réaction se produit pendant le temps de chauffe t_1 ;

la réaction se ralentit très vite et après un temps de réaction $t_2 = \tau$ de 30 minutes, la réaction est pratiquement arrêtée ;

2) pour une pression initiale d'hydrogène et une quantité de carbure données, la réaction ne devient sensible qu'à partir d'une certaine température T_1 .

Cette température T_1 augmente de 250° à 310° quand on augmente la pression initiale d'hydrogène de 30 à 70 atm ou quand on réduit au tiers la pression partielle de carbure.

3) Pour une température $T > T_1$ et dans les expériences poursuivies au-delà de l'arrêt de la réaction ($t > \tau$), le rendement augmente avec la température jusqu'à une limite mal définie ; la réaction n'est pas reproductible du point de vue du rendement.

4) L'arrêt de la réaction au bout d'un temps déterminé et la non-reproductibilité des expériences au point de vue du rendement peuvent être interprétés de deux manières différentes :

a) Par un empoisonnement du catalyseur ; fait démontré par une série de trois expériences réalisées successivement avec le même catalyseur.

b) Par une diminution de la vitesse d'hydrogénolyse due à l'apparition des produits de la réaction, fait très difficilement séparable expérimentalement du phénomène d'empoisonnement.

Il semblerait prouvé que l'apparition des produits de la réaction intervient peu par elle-même, mais influence la vitesse d'empoisonnement.

Parmi les causes d'empoisonnement, nous avons pu déterminer :

— la formation d'eau dans la réaction en autoclave à partir de l'oxygène contenu dans l'hydrogène, qui, seule, suffit à expliquer la non-reproductibilité des expériences ;

— la formation d'une couche de coke sur le catalyseur, prouvée par l'inactivité du catalyseur préchauffé en présence de carbure et en l'absence d'hydrogène et par la formation de CO_2 lors de la régénération du catalyseur par l'oxygène ;

— une désactivation qui se produit lorsque le catalyseur est préchauffé en présence d'hydrogène pur (exempt d'oxygène) et en l'absence de carbure.

Les phénomènes d'empoisonnement sont donc très complexes et n'ont pu être éliminés.

L'empoisonnement du catalyseur et la non-reproductibilité des expériences au point de vue du rendement sembleraient devoir rendre sans objet une étude de la composition du catalysat en fonction des conditions expérimentales.

En fait, il n'en est rien.

La composition des aliphatiques formés est la même quels que soient le rendement de la réaction et les facteurs qui le déterminent (temps de contact, empoisonnement), à condition que ce rendement soit appréciable (supérieur à 10 p. 100).

Une série d'expériences faites avec des échantillons d'un même catalyseur montre que la reproductibilité au point de vue de la composition du catalysat est de l'ordre des erreurs de mesure (moins de 1 p. 100 en valeur absolue).

Pour des expériences faites avec différents catalyseurs de même teneur en platine et préparées dans les mêmes conditions, la reproductibilité est très satisfaisante (moins de 2 p. 100 d'erreur absolue).

Une étude précise de la composition du catalysat peut donc être faite en fonction des conditions expérimentales : teneur en platine du catalyseur, température, pression.

II. — VARIATIONS DE LA COMPOSITION DU CATALYSAT AVEC LA DISPERSION DU PLATINE SUR LE SUPPORT

Avant d'entreprendre cette étude, il est nécessaire de vérifier qu'il ne se produit pas de réactions secondaires sur le catalyseur dans les conditions des expériences.

Des essais faits avec le méthyl-3-pentane, le *n*-hexane et le méthylcyclopentane sur des catalyseurs à diverses teneurs de platine (0,6 à 10 p. 100) et sur l'alumine pure, sous diverses pressions d'hydrogène (5-50 atm) et à différentes températures (300°-350°), montrent que :

- 1) Le *n*-hexane n'est pas isomérisé.
- 2) Dans aucun cas l'isomérisation du méthyl-3-pentane ne dépasse 0,5 p. 100 (à 350°).
- 3) Le craquage des paraffines est dû à l'alumine (catalyse acide), commence à 330° et est de 1 p. 100 à 345°. Il intervient de la même manière pour le *n*-hexane et le méthyl-3-pentane.
- 4) Sur alumine pure, le méthylcyclopentane n'est pas isomérisé, mais craqué à partir de 340° (2 p. 100).

Le diméthyl-1-3-cyclopentane et les aliphatiques obtenus dans l'hydrogénolyse de ce carbure subissent des isomérisations et des craquages à peine plus importants que ceux que subissent le méthylcyclopentane et les hexanes aliphatiques.

Les réactions autres que l'hydrogénolyse peuvent donc être négligées dans le cas du méthylcyclopentane et du diméthyl-1-3-cyclopentane, à condition de ne pas dépasser 350° dans l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane et 340° dans l'hydrogénolyse du diméthyl-1-3-cyclopentane.

Ceci étant établi, la composition du catalysat a été étudiée en fonction de la teneur en platine du catalyseur, la température d'équilibre et la pression initiale d'hydrogène étant fixées dans les expériences décrites.

Dans le cas du méthylcyclopentane, les expériences sont conduites à 315° sous une pression initiale d'hydrogène de 30 atm.

La figure 1 montre les diverses possibilités de coupures :

Les liaisons C-C bisecondaires β et γ sont hydrogénolysées en donnant les méthyl-2- et méthyl-3-pentanes.

La liaison C-C tertiaire-secondaire α est hydrogénolysée en donnant le *n*-hexane.

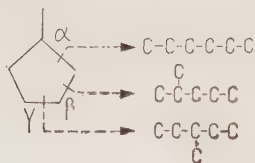


Fig. 1.

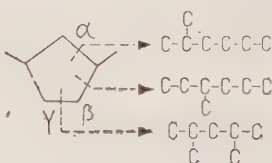


Fig. 3.

On constate :

1) que le rapport R_2 méthyl-2-pentane sur méthyl-3-pentane dans le catalysat ($R_2 = \beta/\gamma$) est pratiquement indépendant de la dispersion du platine, mais augmente très légèrement avec celle-ci. Ce rapport varie de 2 à 2,5 suivant les expériences.

Le rapport des vitesses de coupure de deux liaisons C-C bisecondaires, égal à la moitié du rapport R_2 , est donc à peu près constant et voisin de 1, quelle que soit la dispersion du platine.

2) Au contraire, le rapport R_1 méthyl-3-pentane sur *n*-hexane ($R_1 = \gamma/\alpha$) augmente considérablement avec la concentration du platine sur le support.

Le rapport des vitesses de coupures d'une liaison C-C bisecondaire et d'une liaison C-C tertiaire-secondaire, égal à deux fois le rapport R_1 , augmente donc avec la concentration du platine sur le support.

Ce rapport tend vers une limite supérieure (voisine de 6) pour des catalyseurs à forte concentration de platine et vers une limite inférieure (voisine de 0,8) pour des catalyseurs très dispersés.

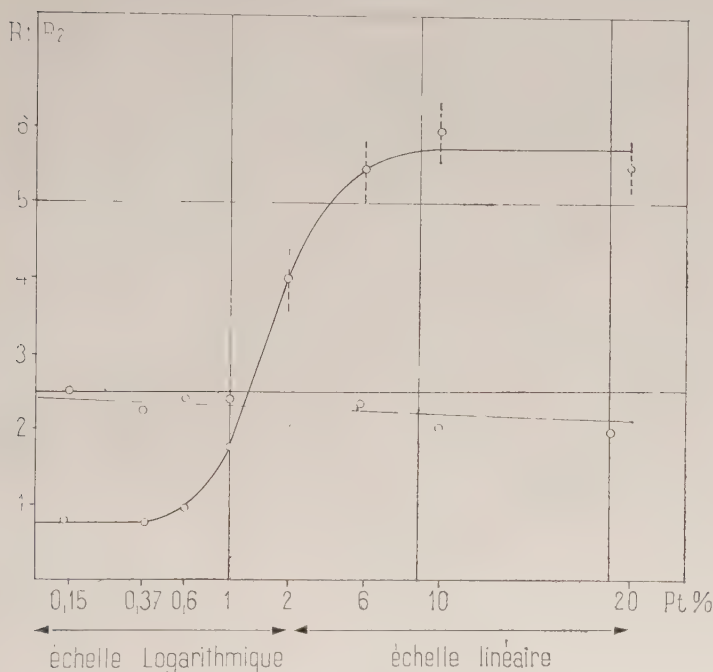


Fig. 2.

Le tableau I indique les valeurs des rapports R_1 et R_2 représentées par ailleurs sur les courbes (fig. 2) en fonction de la concentration du platine sur le support.

A titre de comparaison, notons que Kazanskii trouve 11 p. 100 de *n*-hexane et 22 p. 100 du méthyl-3-pentane dans les produits d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane, à 270°-310° sous 1 atm, mais sur platine-charbon à 10 p. 100 de platine ⁽³⁰⁾.

TABLEAU I

Pt (p. 100)	$R_1 = \gamma/\alpha$	$R_2 = \beta/\gamma$
20	5,5 $\pm$ 0,5	2 $\pm$ 0,15
10	6 $\pm$ 0,5	2,1
6	5,5 $\pm$ 0,5	2,4 —
2	4 $\pm$ 0,3	2,2 —
1	1,72 $\pm$ 0,1	2,4 —
0,6	0,95 $\pm$ 0,05	2,4 —
0,37	0,76 $\pm$ 0,05	2,3 —
0,15	0,80 $\pm$ 0,05	2,5 —

TABLEAU II

Pl (p. 100)	$R_1 = \gamma/\alpha$	$R_2 = \alpha/\beta$
10	2,60	0,95
1	1,13	1,36
0,6	0,84	1,33
0,37	0,73	1,33

Dans le cas du diméthyl-1-3-cyclopentane, les expériences sont conduites à 330°-335°, sous une pression initiale d'hydrogène de 30 atm.

La figure 3 montre les diverses possibilités de coupures.

Les liaisons C-C tertiaires-secondaires α et β sont hydrogénolysées en donnant les méthyl-2- et méthyl-3-hexanes.

La liaison C-C bisecondeire γ est hydrogénolysée en donnant le diméthyl-2-4-pentane.

On constate, comme dans le cas du méthylcyclopentane, que :

1) Le rapport méthyl-2-hexane sur méthyl-3-hexane dans le catalysat ($R_2 = \alpha/\beta$) est pratiquement indépendant de la dispersion du platine. La faible augmentation avec la dispersion du platine de R_2 est toutefois plus sensible que dans le cas du rapport R_2 dans l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane (0,95 à 1,35).

Les vitesses de coupure de deux liaisons de même nature, ici des liaisons C-C tertiaires-secondaires, sont donc entre elles dans un rapport à peu près constant et voisin de 1.

2) Le rapport diméthyl-2-4-pentane sur méthyl-2-hexane ($R_1 = \gamma/\alpha$), au contraire, augmente de manière appréciable avec la concentration du platine (de 0,75 à 2,6), bien que cette augmentation soit moins importante que l'augmentation du rapport équivalent dans l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane.

Comme dans le cas du méthylcyclopentane, le rapport des vitesses de coupures d'une liaison C-C bisecondeire et d'une liaison C-C tertiaire-secondeire, égal à deux fois le rapport R_1 , augmente avec la concentration du platine sur le support.

Il est remarquable que la valeur limite, pour de faibles concentrations de platine, des rapports des vitesses de coupures de ces deux liaisons, soit la même pour le méthylcyclopentane (1,6) et pour le diméthyl-1-3-cyclopentane (1,5).

Le tableau II indique les valeurs des rapports R_1 et R_2 en fonction de la concentration du platine sur le support.

En conclusion de ce chapitre, nous soulignerons que l'augmentation du pourcentage des produits de coupures des liaisons C-C tertiaires-secondaires du cycle avec la dispersion du platine est une propriété extrême-

ment sensible des catalyseurs moyennement concentrés (0,6 à 2 p. 100 de platine) de notre série de catalyseurs.

Nous utiliserons cette sensibilité pour étudier les modifications de ces catalyseurs et en déduire des interprétations de cet effet en particulier et de l'hydrogénolyse plus généralement.

Mais avant de poursuivre, il est nécessaire d'étudier d'autres propriétés des catalyseurs à forte concentration de platine (plus de 2 p. 100 de platine) et à faible concentration de platine (moins de 0,6 p. 100).

III. — PROPRIÉTÉS DES CATALYSEURS A FORTE ET A FAIBLE CONCENTRATION DE PLATINE : EFFETS DE TEMPÉRATURE ET DE PRESSION

La reproductibilité de la composition du catalysat sur des échantillons d'une même préparation étant excellente, nous pouvons donc étudier, avec un même catalyseur, des effets, même faibles, des conditions de température et de pression sur la composition du catalysat.

A) **Catalyseur à 10 p. 100 de platine.** — Le rapport des vitesses de coupures de deux liaisons de même type varie peu avec la température d'équilibre et la pression initiale d'hydrogène.

Le rapport des vitesses de coupures de deux liaisons de natures différentes, au contraire, varie considérablement avec les conditions expérimentales.

Dans le cas du méthylcyclopentane. — 1) Le pourcentage de méthyl-2-pentane dans le mélange de méthylpentanes, et par conséquent le rapport méthyl-2-pentane sur méthyl-3-pentane (R_2) augmente sensiblement quand la température d'équilibre diminue ou quand la pression initiale d'hydrogène augmente.

Le tableau III donne les pourcentages de méthyl-2-pentane en fonction de la température et de la pression initiale d'hydrogène.

TABLEAU III

P_i T	30 atm	50 atm	70 atm
250°	74 ± 1	—	—
275°	72,5 ± 1	71,8 ± 1 (1)	74 ± 2
310°	68 ± 0,8	71,6 ± 0,8	72 ± 1
345°	68 ± 0,8	70,5 ± 0,8	71,7 ± 0,8

(1) Cette expérience est réalisée à 285°.

On remarquera que pour des températures assez élevées et des pressions assez faibles, le rapport méthyl-2-pentane sur méthyl-3-pentane est voisin de 2.

2) Au contraire, le pourcentage de *n*-hexane varie considérablement quand varient les conditions expérimentales.

Négligeable pour de faibles températures ou de fortes pressions, il est de 7 p. 100 pour des températures élevées (345°) et des pressions relativement basses (30 atm).

Dans les domaines où la quantité de *n*-hexane est suffisante pour que les mesures puissent être faites avec précision, on constate que le rapport méthyl-3-pentane sur *n*-hexane (R_1) diminue quand on augmente la température d'équilibre ou quand on diminue la pression initiale d'hydrogène.

Le tableau IV donne les valeurs de ce rapport pour diverses conditions expérimentales.

TABLEAU IV

$\begin{matrix} P_i \\ T \end{matrix}$	30	50	70
250°	<i>n</i> -hexane non décelable	—	—
275°	22	23,5	<i>n</i> -hexane non décelable
310°	6	17,5	20
345°	4	12	20

Il est à remarquer qu'une diminution de la pression de carbure équivaut à une augmentation de la pression d'hydrogène.

Sous 25 atm, à 310°, avec une quantité trois fois plus faible de carbure que dans les expériences décrites dans le tableau ci-dessus, on trouve un rapport R_1 de l'ordre de 25.

Dans le cas du diméthyl-1-3-cyclopentane. — L'effet de la température d'équilibre sur la composition du catalysat est beaucoup plus important que dans le cas du méthylcyclopentane, tandis que l'effet de pression est du même ordre d'importance.

Les valeurs du rapport méthyl-2-hexane sur méthyl-3-hexane ($R_2 = \alpha/\beta$) et du rapport diméthyl-2-4-pentane sur méthyl-2-hexane ($R_1 = \gamma/\alpha$) en fonction de la température d'équilibre sont indiquées dans le tableau V.

Les expériences sont réalisées sous une pression initiale d'hydrogène de 30 atm.

TABLEAU V

T	R ₁	R ₂
290°	5,4	1,05
307°	4,6	0,95
335°	2,6	0,95
345°	1,8	1

On constate :

1) Que le rapport des vitesses de coupures de deux liaisons de même nature (tertiaires-secondaires) est pratiquement indépendant de la température d'équilibre.

2) Qu'au contraire, les rapports des vitesses de coupures de deux liaisons de natures différentes varient considérablement avec la température d'équilibre.

Les liaisons tertiaires-secondaires sont plus hydrogénolysées à haute température qu'à basse température.

Cet effet est encore plus marqué que dans le cas du méthylcyclopentane.

Remarquons que ceci explique les résultats en apparence contradictoires de Kazanskii qui obtenait à 320°, 56 p. 100 de méthylhexanes à partir du diméthyl-1-3-cyclopentane^(30b) et à 280°, 28 p. 100 seulement dans les réactions secondaires de l'hydrogénolyse du norbornylane⁽³²⁾.

Un effet de la pression initiale d'hydrogène a été constaté dans l'hydrogénolyse du diméthyl-1-3 cyclopentane, comme dans l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane.

Il ne semble appréciable qu'aux hautes températures et est bien moins important que l'effet de température.

Le tableau VI montre qu'une augmentation de la pression initiale d'hydrogène diminue le pourcentage des produits de coupures des liaisons tertiaires-secondaires dans les produits de l'hydrogénolyse.

TABLEAU VI

T	Pi	R ₁	R ₂
345°	30	1,8	1
345°	60	3,4	1,15
305°	30	4,6	0,95
310°	60	4,7	1,1

⁽³²⁾ B. A. KAZANSKII, A. V. KOPERINA et M. I. BATUEV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1948, **62**, 337-340 ; *Chem. Abstr.*, 1949, **43**, 2191.

Il semble qu'intervienne aussi un très faible effet de la pression d'hydrogène sur le rapport des vitesses de coupures des deux liaisons tertiaires-secondaires α et β .

Cet effet est à rapprocher de celui qui avait été observé sur le rapport des vitesses de coupures des deux liaisons C-C bisecondaires β et γ du méthylcyclopentane.

B) Catalyseurs à moins de 1 p. 100 de platine. — Les catalyseurs à faible concentration de platine ont des propriétés nettement différentes des catalyseurs à forte concentration de platine.

La première différence réside dans l'absence de l'effet de température dans l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane.

Le tableau VII donne les rapports méthyl-3-pentane sur *n*-hexane à 310° et 345° pour plusieurs catalyseurs à divers pourcentages de platine sur le support.

TABLEAU VII

$\frac{o/o \text{ Pt}}{T}$	1 p. 100	0,6 p. 100	0,37 p. 100
315°	1,72	0,95	0,75
345°	1,75	0,98	0,80

Ceci pourrait expliquer les résultats de Kazanskii qui, sur platine charbon à 10 p. 100 de platine, n'observe pas de variation de composition du catalysat avec la température (^{30a}).

La deuxième différence est l'inversion de l'effet de la pression initiale d'hydrogène.

Une augmentation de la pression initiale d'hydrogène entraîne une augmentation du pourcentage des produits de coupures des liaisons C-C tertiaires-secondaires, comme le montre le tableau VIII donnant les valeurs du rapport méthyl-3-pentane sur *n*-hexane à 345° sous 30 et 60 atm de pression initiale d'hydrogène, sur divers catalyseurs à faibles concentrations de platine.

TABLEAU VIII

$\frac{o/o \text{ Pt}}{P_i}$	1 p. 100	0,6 p. 100	0,37 p. 100
30	1,75	0,98	0,80
50	—	0,62	—
60	0,72	—	0,60

Il est à remarquer que sous 60 atm de pression initiale d'hydrogène comme sous 30 atm, le rapport R_1 tend vers une limite pour les très faibles concentrations de platine sur le support.

En conclusion de ce chapitre, nous devons souligner que les catalyseurs à forte concentration de platine et les catalyseurs à faibles concentrations de platine ont des propriétés complexes extrêmement différentes, dans l'hydrogénolyse des cycles pentaniques.

Une théorie de ces catalyseurs, comme une théorie de l'hydrogénolyse, devront tenir compte de ces propriétés, dont une tentative d'interprétation sera donnée dans la quatrième partie.

Dans cette première partie, nous avons montré que, dans l'hydrogénolyse des cycles pentaniques, la composition du catalysat variait considérablement avec les conditions expérimentales, fait qui n'avait jamais été observé et dont aucune des théories antérieures de l'hydrogénolyse ne tenait compte.

La possibilité d'orienter la réaction dans un sens déterminé, et en particulier d'hydrogéner sélectivement les liaisons C-C bissecondaires des cycles pentaniques en opérant sous forte pression d'hydrogène et sur un catalyseur à fort pourcentage de platine, pourrait être utilisée dans des méthodes d'analyse structurale d'hydrocarbures.

Mais pour préciser les limites de telles méthodes, il est indispensable d'étudier l'hydrogénolyse de carbures plus complexes et notamment l'hydrogénolyse de carbures cyclopentaniques possédant au moins trois substituants sur le cycle.

Les synthèses de tels carbures font l'objet de la deuxième partie de notre travail.

DEUXIÈME PARTIE

Synthèse de carbures cyclopentaniques polyméthylés.

Choix des carbures synthétisés. — Les synthèses des carbures triméthyl et tétraméthyl-cyclopentaniques géminés nous sont apparues les plus intéressantes pour les raisons suivantes :

1) Le nombre des isomères cis-trans est limité et les problèmes de séparation et d'analyse s'en trouvent simplifiés.

2) Nous nous attendions à obtenir ces carbures dans l'hydrogénolysat des carbures bicyclo-2-2-1-heptaniques.

3) Du point de vue de leur hydrogénolyse proprement dite, ces corps présentent l'avantage de subir moins d'épimérisations (réactions qui sont observées dans le cas des triméthylcyclopentanes⁽³³⁾) et de permettre de vérifier la stabilité à l'hydrogénolyse des liaisons C — C contenant un carbone quaternaire^(30 b).

Méthodes de synthèses. — Notre but étant l'étude de l'hydrogénolyse, nous n'avons retenu, parmi les méthodes connues de synthèses des cycles pentaniques et des carbones quaternaires que celles qui nous semblaient permettre la synthèse des carbures à l'échelle préparative, à savoir :

— la préparation des cyclopentanones à partir des cyclohexanols substitués par l'intermédiaire des acides adipiques ;

— la création d'un gemdiméthyle en α du groupe carbonyle par la méthode de méthylation de Conia par le tertioamylate de sodium⁽³⁴⁾.

Ces deux méthodes conduisent en général, l'une à un mélange de deux cétones isomères, l'autre à un mélange complexe de cétones polyméthylées ; les problèmes de leurs séparations ont été résolus, grâce à la formation sélective de dérivés bisulfitique et hydroxyméthylénique⁽³⁵⁾.

Préparation des carbures. — A partir des cétones obtenues pures, on peut préparer les carbures par une méthode de réduction classique (réduction de Wolff-Kishner ou addition du réactif de Grignard et déshydratation puis réduction de l'alcool tertiaire en carbure saturé).

Les isomères cis et trans ont été séparés par distillation dans le cas où les deux méthyles sont en position 1-2. Quand ils sont en position 1-3, les propriétés physiques des deux isomères sont très voisines et nous n'avons pas cherché à effectuer leur séparation.

Les caractéristiques des corps purs et divers problèmes de synthèses organiques sont décrits par ailleurs ainsi que sont discutées les configurations des isomères ayant deux méthyles en position 1-2⁽³⁶⁾.

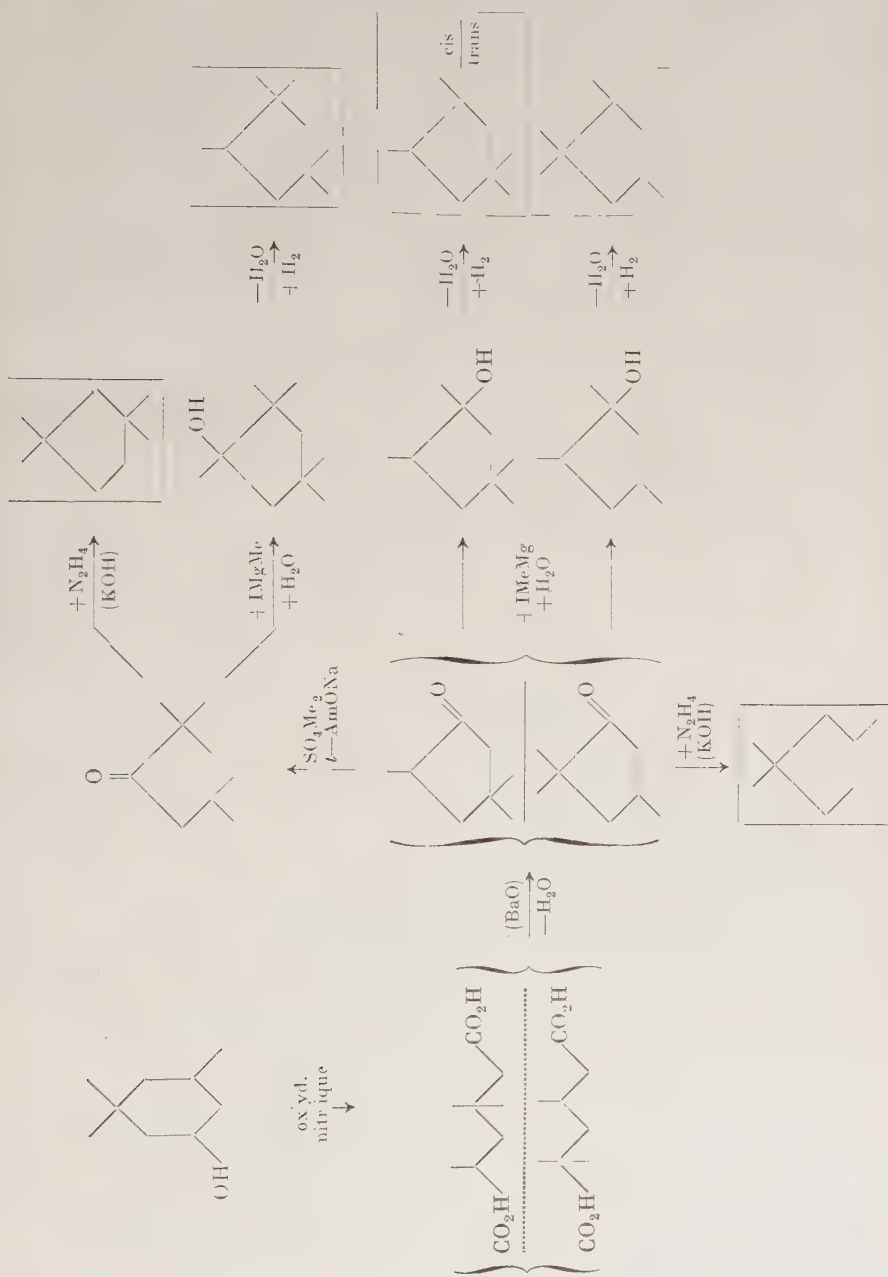
Le schéma ci-contre résume les préparations effectuées.

⁽³²⁾ B. A. KAZANSKI, A. V. KOPERINA et M. I. BATUEV, *Ibidem*, 1948, 503-510 ; *Chem. Abstr.*, 1949, 43, 1332.

⁽³⁴⁾ J. M. CONIA, *Ann. Chim.*, 1953, 8, 725.

⁽³⁵⁾ F. G. GAULT, J. E. GERMAIN et J. M. CONIA, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 1064.

⁽³⁶⁾ F. G. GAULT et J. E. GERMAIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1959 (Mémorial Dupont) sous presse.



Les corps encadrés sont les carbures préparés pour l'hydrogénolyse.

TROISIÈME PARTIE

Hydrogénolyse de carbures cyclopentaniques polyméthylés.

Dans cette partie, nous avons cherché à appliquer les résultats obtenus dans le cas de carbures simples à des carbures plus complexes.

Les premières tentatives d'hydrogénolyse de carbures plus compliqués sont encourageantes : les résultats des hydrogénolyses de l'indane⁽³⁷⁾, du norbornylane⁽³²⁾, des cyclopentylcyclohexylalcanes⁽³⁸⁾ et du spiro-nonane⁽³⁹⁾ sont tout à fait conformes à ce que laissaient prévoir les hydrogénolyses des méthyl- et diméthylcyclopentanes.

A un second stade de la généralisation, il est nécessaire d'étudier ce qui se passe quand on augmente le nombre des substituants sur le cycle.

Dans une étude sur l'hydrogénolyse des triméthyl-1-2-3-cyclopentanes stéréoisomères sur platine-charbon, Kazanskii observa, à côté d'une très faible hydrogénolyse, une isomérisation en les stéréoisomères les plus stables (1-2-3 trans-cis, 1-2-3 cis-trans)⁽³³⁾.

A notre connaissance, c'est le seul travail publié jusqu'ici sur l'hydrogénolyse de carbures cyclopentaniques ayant au moins trois substituants sur le cycle.

Nous avons, pour notre part, étudié l'hydrogénolyse des triméthyl-1-1-3-cyclopentane, tétraméthyl-1-1-2-4- et 1-1-3-4-cyclopentanes.

Les résultats obtenus nous ont permis d'expliquer au moins partiellement les phénomènes très complexes que nous avons observés dans une étude sur l'hydrogénolyse des carbures dihydroterpéniques qui a été à l'origine de notre travail⁽⁴⁰⁾.

I. — HYDROGÉNOLYSE ET RÉACTIONS DE CONTACT DES CARBURES CYCLOPENTANINIQUES POLYMÉTHYLÉS

Dans les conditions expérimentales, où s'effectue l'hydrogénolyse — 300°-350°, 1 à 50 atm d'hydrogène — la littérature ne signale que des modifications faibles des hydrocarbures dues à la catalyse acide :

⁽³⁷⁾ M. B. TUROVA-POLIAK, *J. Obs. Khim.*, 1936, **6**, 947.

⁽³⁸⁾ J. I. DENISSENKO, *Ber.*, 1936, **69 B**, 1353-1356 ; *Ibidem*, 1936, **69 B**, 1668-1670 ; *Izvest. Akad. Nauk SSSR*, 1938, 1015-1031 ; *Chem. Abstr.*, 1939, **33**, 7280 ; *Ibidem*, 1944, 337-340 ; *Chem. Abstr.*, 1946, **40**, 2801 ; *J. obs. Khim.*, 1948, **18**, 216-218 ; *Chem. Abstr.*, 1948, **42**, 7255.

N. ZELINSKII et V. N. ELAGHINA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1946, **52**, 227-229 ; *Chem. Abstr.*, 1947, **41**, 3769.

⁽⁴⁰⁾ J. E. GERMER et F. G. GAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 792.

Ainsi le cétane (hexadécane) ne subit de craquage sur catalyseur acide qu'à partir de 400° ⁽⁴¹⁾ ⁽⁴²⁾. Nous ne prévoyions donc que des réactions catalysées par les métaux conducteurs, telles que déhydrocyclisation, hydrogénolyse, et la réaction d'épimérisation observée par Kazanskii dans l'hydrogénolyse du triméthyl-1-2-3-cyclopentane.

En fait, les polyméthylcyclopentanes, comme il ressort de nos recherches, subissent sur des catalyseurs de type acide, dès 300°-350°, des transformations complexes, dont l'isomérisation cis-trans observée par Kazanskii n'est qu'un exemple.

Analyse des produits. — 1) Sur platine alumine à 350°, le tétraméthyl-1-1-2-4-cyclopentane donne essentiellement des octanes et, parmi ceux-ci, une fraction importante de naphènes.

Il se produit donc une réaction de déméthylation qui précède l'hydrogénolyse proprement dite ; dans les conditions expérimentales choisies (50 atm, 10 p. 100 de platine sur alumine), l'hydrogénolyse du carbure initial ne peut d'ailleurs se produire, puisque ce carbure ne possède que des liaisons C-C tertiaires-secondaires.

2) Dans les queues de distillation des produits d'hydrogénolyse du triméthyl-1-1-3-cyclopentane, on peut noter la présence des isomères trans-cis des triméthyl-1-2-3- et 1-2-4-cyclopentanes.

— Dans l'hydrogénolyse du tétraméthyl-1-1-2-4-cyclopentane, on note une fraction importante de ces isomères, et l'absence du triméthyl-1-1-2-cyclopentane.

— Enfin, dans l'hydrogénolyse des tétraméthyl-1-1-3-4-cyclopentanes, il se forme les mêmes isomères des triméthyl-1-2-3- et 1-2-4-cyclopentanes que dans les cas précédents.

On doit donc admettre la migration des groupes méthyles sur le noyau cyclopentanique.

3) Les carbures aliphatiques, obtenus dans l'hydrogénolyse du tétraméthyl-1-1-2-4-cyclopentane, se divisent en deux fractions principales : l'une passant de 108° à 110°, l'autre de 117° à 119° ; la deuxième fraction ne peut contenir que des méthylheptanes et l'éthyl-3-hexane, ce qui est confirmé par l'indice de réfraction inférieur à 1.40..

Cette même fraction de carbures aliphatiques a été également obtenue en quantité moins importante dans les hydrogénolyses du tétraméthyl-1-1-3-4-cyclopentane et du triméthyl-1-1-3-cyclopentane.

Ces aliphatiques 117°-119° ne peuvent provenir que du propylcyclopentane ou du méthyl-1-éthyl-3-cyclopentane.

⁽⁴¹⁾ H. GAULT et F. HESSEL, *Ann. Chim.*, 1924, **2** [10], 209-268 ; *C. R. Acad. Sci.*, 1924, **178**, 1562.

⁽⁴²⁾ H. GAULT et SZAYNA, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37**, 1131.

Nous avons vérifié que le *n*-propylcyclopentane donne bien à l'hydrogénolyse ces mêmes carbures aliphatiques qui ont été identifiés par leurs propriétés physiques et par chromatographie en phase vapeur avec la fraction 117°-119°.

Le *n*-propylcyclopentane lui-même n'a pu être décelé, car il est inséparable, par distillation et chromatographie en phase vapeur, des tétraméthyl-1-1-2-4- et 1-1-3-4-cis-cyclopentanes.

Il en résulte que les carbures cyclopentaniques subissent non seulement des déméthylations et des migrations de méthyles, mais aussi toutes les isomérisations possibles de cyclopentaniques en cyclopentaniques.

4) De plus, nous avons observé la formation de carbures aromatiques en quantités relativement importantes (3 p. 100) dans l'hydrogénolyse du tétraméthyl-1-1-3-4-cyclopentane, beaucoup plus faibles dans l'hydrogénolyse du tétraméthyl-1-1-2-4-cyclopentane.

La présence d'aromatiques dans le catalysat prouve qu'il se forme également des carbures cyclohexaniques par isomérisation des cyclopentaniques.

Les carbures cyclopentaniques en C₉, sur platine-alumine, à 330°-350°, 30-50 atm, subissent donc des isomérisations et des déméthylations; les hydrogénolyses dans ces conditions portent essentiellement sur les carbures les moins encombrés.

Le triméthyl-1-1-3-cyclopentane subit des isomérisations plus faibles, des déméthylations presque insignifiantes; il semblerait d'autre part, que l'on obtienne des quantités très faibles de carbures en C₉, donc de produits d'alcoylation.

Mécanisme des réactions d'isomérisation et de déméthylation. —

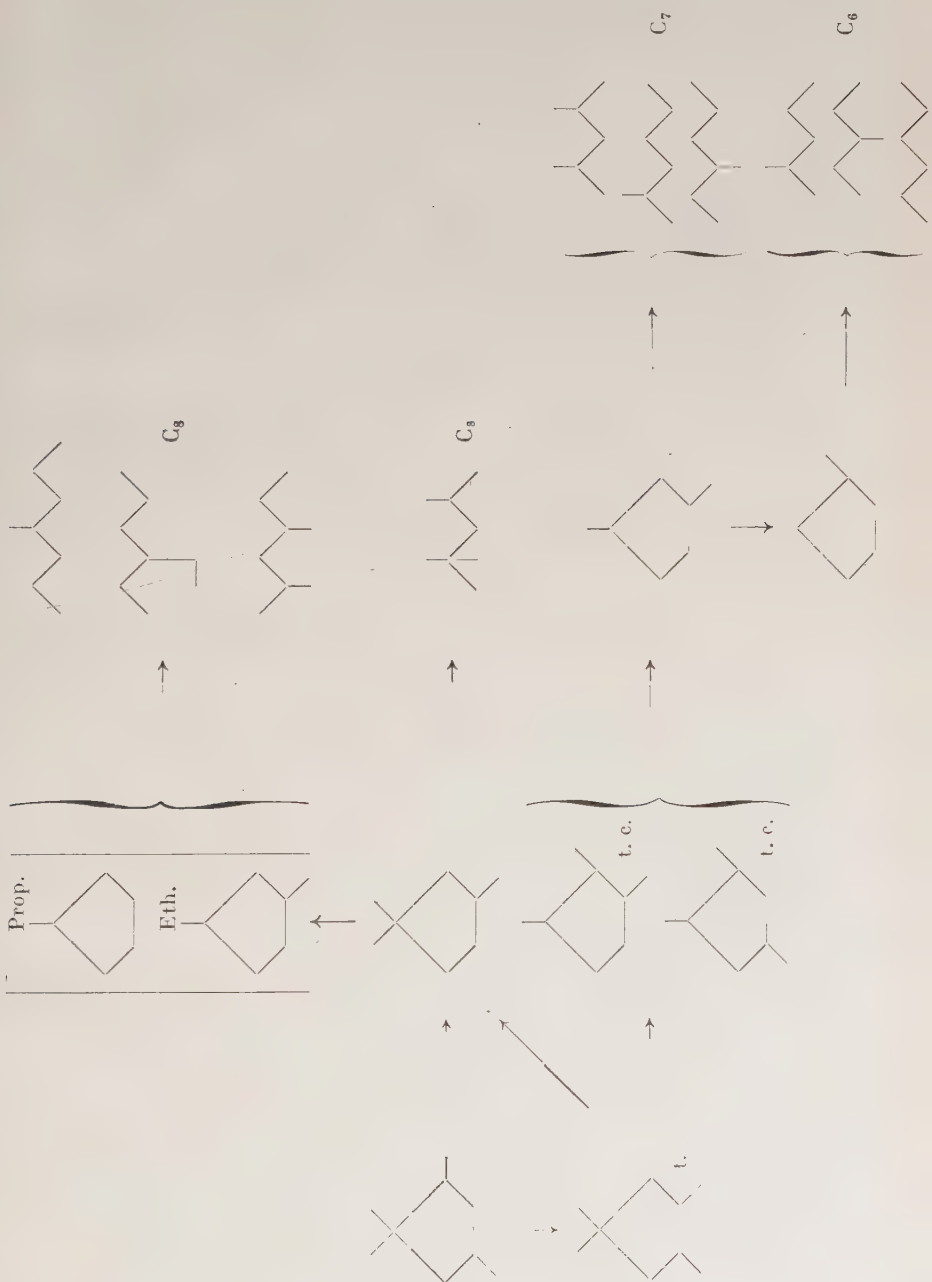
1) Nous avons réalisé systématiquement les mêmes expériences dans les mêmes conditions expérimentales sur platine-aluminé et sur alumine seule.

Dans tous les cas (tétraméthyl- et triméthylcyclopentanes), nous avons obtenu les mêmes réactions d'isomérisation et de déméthylation des carbures cyclopentaniques, mais pas de réactions d'hydrogénolyse sur alumine.

Les réactions d'isomérisation et de déméthylation se produiraient donc sur le catalyseur alumine.

Toutefois, dans tous les cas, ces réactions sont plus importantes sur platine-alumine que sur alumine seule. Ceci est particulièrement remarquable dans le cas du triméthyl-1-1-3-cyclopentane, où nous avons effectué les réactions sur des catalyseurs à 10 p. 100 de platine, 0,6 p. 100 de platine et sur alumine pure.

Il semble donc que le platine sur l'alumine joue le rôle de promoteur dans les réactions envisagées. Ce résultat est pratiquement et théori-



quement très important ; il avait été observé avec les mêmes catalyseurs, mais sur d'autres réactions intervenant dans l'hydroforming par Ciapetta (⁴³).

Des essais identiques faits sur silice kieselguhr donnent des résultats à peu près équivalents.

2) Ces réactions de déméthylation et d'isomérisation se produisent à des températures relativement basses qui diminuent quand augmente le poids moléculaire du carbure traité.

Sur platine-alumine à 10 p. 100, à 320°, les tétraméthylcyclopentanes ne subissent pas de modification, alors que les pentaméthylcyclopentanes subissent des déméthylations et des isomérisations (environ 20 p. 100). A 350°, le triméthylcyclopentane subit des isomérisations inférieures à 10 p. 100, alors que le tétraméthyl-1-1-2-4-cyclopentane subit 70 p. 100 de transformation et le tétraméthyl-1-1-3-4-cyclopentane, 45 p. 100.

Sur alumine pure, à 320°, seuls les pentaméthylcyclopentanes subissent des modifications sensibles ; les tri- et tétraméthylcyclopentanes ne subissent pas de transformations.

A 350°, le triméthylcyclopentane subit moins de 5 p. 100 de transformation, le tétraméthyl-1-1-3-4-cyclopentane, 20 p. 100 de transformation, le tétraméthyl-1-1-2-4 cyclopentane, 40 p. 100 de transformation.

Dans les conditions où le triméthylcyclopentane s'isomérisé, l'isooctane, pourtant thermodynamiquement instable, ne donne pratiquement pas de produits isomérisés.

Les réactions envisagées dans ce domaine de température sont donc particulières aux carbures cyclopentaniques.

3) Un autre fait remarquable est la répartition statistique des carbures cyclopentaniques dans les réactions envisagées :

— Les carbures en C₈ donnent essentiellement des carbures en C₈ et peut-être des carbures en C₉.

— Les carbures en C₉ donnent essentiellement des carbures en C₈ et en C₉.

— Les carbures en C₁₀ donnent des carbures en C₈ et C₉.

— Les carbures en C₈ donnent extrêmement peu de produits déméthylés.

— Les carbures en C₇ ne subissent pas de déméthylation sensible sur alumine.

Le maximum de répartition des carbures cyclopentaniques dans les réactions de catalyse acide est donc situé vers les carbures en C₈ et C₉, c'est-à-dire le cycle pentanique plus 3 ou 4 carbones.

⁴³) F. G. CIAPETTA, *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45**, 159.

Ceci est à rapprocher des résultats du craquage catalytique des aliphatiques qui montrent que le maximum de répartition des produits de la réaction est situé vers les carbures en C_3 et C_4 ⁽⁴⁴⁾.

4) Il serait intéressant de comparer la composition du catalysat et la composition théorique thermodynamique à l'équilibre. Les propriétés thermodynamiques des carbures cyclopentaniques en C_8 et C_9 n'étant pas connues, nous sommes donc obligés de procéder par extrapolation à partir des données thermodynamiques des carbures cyclopentaniques en C_7 . Un calcul à partir de ces données montre qu'à $327^\circ C$ le carbure diméthyl-1-2 cis-cyclopentane est en faible quantité (6 p. 100) ; il est beaucoup moins stable que les autres isomères.

Cette anomalie thermodynamique chez le diméthyl-1-2-cis-cyclopentane est à rapprocher des anomalies des propriétés physiques chez les carbures possédant un groupe de deux substituants 1-2-cis sur le cycle.

Mais les anomalies des propriétés physiques étant valables aussi bien pour les carbures cyclopentaniques en C_8 et C_9 que pour les diméthylcyclopentanes, il est légitime d'étendre aux tri- et tétraméthylcyclopentanes les données thermodynamiques relatives aux diméthylcyclopentanes (*).

Il découle de ces considérations que les carbures suivants : triméthyl-1-1-2, 1-2-3-cis cis, 1-2-3-cis-trans, tétraméthyl-1-1-2-4- et 1-1-3-4-cis-cyclopentanes, seront moins stables que leurs isomères.

Or on constate :

a) une absence dans tous les cas du triméthyl-1-1-2-cyclopentane ;
b) une diminution de la quantité de tétraméthyl-1-1-3-4-cis-cyclopentane dans les produits d'hydrogénolyse du mélange de tétraméthyl-1-1-3-4-cis et trans cyclopentanes ;

c) dans les mêmes conditions expérimentales, le tétraméthylcyclopentane-1-1-2-4 subit des transformations plus importantes que le tétraméthyl-1-1-3-4-trans cyclopentane ;

d) les trois isomères du triméthyl-1-2-3-cyclopentane donnent, après passage sur platine-charbon à pression ordinaire, le même mélange d'isomères trans-cis (75 p. 100) et cis-trans (25 p. 100) ⁽¹⁷⁾ ;

e) aux températures où nous opérons, l'équilibre cyclohexaniques-cyclopentaniques est déplacé vers les cyclopentaniques ce qui expliquerait la relativement faible quantité de cyclohexaniques formés dans la réaction.

La composition du catalysat au cours de la réaction semble donc tendre vers l'équilibre thermodynamique à la température de la réaction.

⁽⁴⁴⁾ BROOKS, *Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, N. Y., 1954, **2**, 150.

(*) On pourrait interpréter de telles anomalies des propriétés thermodynamiques par une interaction entre les groupes méthyles qui devient très faible pour les isomères 1-1, 1-2 trans, 1-3-cis ou trans.

Ceci est confirmé par le fait que la composition des produits d'isomérisation des différents carbures (triméthyl- et tétraméthylcyclopentanes) est presque identique.

— En résumé, nous devons souligner qu'à partir des carbures en C_8 , les réactions d'isomérisation et de déméthylation conduisent à des mélanges d'isomères cyclopentaniques en C_8 et C_9 .

Ces réactions sont dues au support du catalyseur.

Elles masquent les réactions d'hydrogénolyse proprement dites; il n'est donc pas possible d'appliquer les lois de l'hydrogénolyse mises en évidence dans le cas de carbures simples, à des carbures cyclopentaniques ayant plus de deux substituants sur le cycle.

II. — HYDROGÉNOLYSE DANS LA SÉRIE BICYCLO-2-2-1-HEPTANIQUE

(Camphane et Isocamphane).

Cette étude doit nous permettre de contrôler la validité des résultats obtenus et d'étudier l'hydrogénolyse des liaisons C-C secondaires-tertiaires endométhyléniques. Les comparaisons avec l'hydrogénolyse de l'isocamphane sur nickel-kieselguhr ⁽¹⁰⁾ nous permettront de plus de préciser le rôle du métal dans les catalyseurs bifonctionnels.

1) Conditions d'hydrogénolyse. — Sur platine comme sur nickel, la température où s'amorce l'hydrogénolyse, T_1 augmente avec la pression initiale d'hydrogène et diminue avec la pression de carbure. Elle est plus élevée sur platine-alumine que sur nickel-kieselguhr.

TABLEAU IX

<i>Isocamphane sur nickel</i>	
Pi	T_1
100	280
50	230
30	215
<i>Camphane sur nickel</i>	
78	265
50	255

Mais, alors que sur nickel-kieselguhr, l'empoisonnement intervient peu et le rendement de la réaction dépend essentiellement de la pression d'hydrogène, sur platine-alumine, le rendement de la réaction est limité par l'empoisonnement du catalyseur.

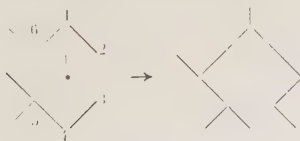
Sur nickel, le nombre de cycles N ouverts par mole est pratiquement indépendant de l'activité du catalyseur ⁽⁴⁰⁾. Sa valeur moyenne en fonction de la pression initiale est portée dans le tableau X.

Sur platine, N dépend de l'histoire antérieure du catalyseur.

TABLEAU X

Valeurs de N		
Pi	Isocamphane	Camphane
30	0,75	—
50	1,20	1,15
78	—	1,60
100	1,68	—

2) **Ouverture des liaisons non endométhyléniques.** — La réaction primaire d'hydrogénolyse est l'ouverture de la liaison C-C bisécondaire 2,3. Il ressortait de notre étude sur l'hydrogénolyse de l'iso-



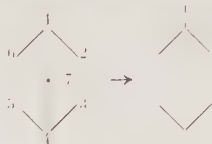
camphane ⁽⁴⁰⁾ que, alors que sur platine à 290°-300° on obtient essentiellement des carbures cyclopentaniques en C_{10} , sur nickel, dans les mêmes conditions, on obtient des carbures cyclopentaniques de moindres poids moléculaires (essentiellement en C_8 et C_9) et des aliphatiques, et ce, d'autant plus que la pression d'hydrogène est plus élevée. Ces résultats ont été confirmés dans le cas du camphane.

La formation des aliphatiques ($N > 1$) sur nickel-kieselguhr doit être expliquée par la faible vitesse d'empoisonnement du nickel ; la différence de composition du catalysat, sur platine et sur nickel, par les températures différentes où interviennent les réactions de déméthylation ou d'isomérisation sur nickel-kieselguhr et sur platine-alumine. En effet, à 320° sur platine nous avons obtenu 20 p. 100 de carbures cyclopentaniques en C_9 et C_8 ; à 350°, il ne reste plus de carbures monocycliques en C_{10} . D'autre part sur nickel-kieselguhr, à 210°-220°,

Ipatieff a obtenu un catalysat formé essentiellement de carbures en C_{10} ⁽⁴⁵⁾.

Nous avons vérifié que la différence d'action des deux catalyseurs n'est pas due à la différence de support (kieselguhr et alumine), qui, seuls, opèrent de la même façon, mais à un effet promoteur du nickel plus grand que celui du platine à une même température.

3) **Rupture des liaisons endométhyléniques.** — A côté de la réaction principale, les liaisons endométhyléniques 1-7 et 4-7 peuvent être également hydrogénolysées pour donner des carbures cyclohexa-



niques. Kazanskii avait constaté l'ouverture de ces liaisons 1-7 et 4-7 dans l'hydrogénolyse du norbornylane ⁽³²⁾. La liaison 1-7 serait donc beaucoup plus fragile que la liaison 1-6 qui est stable à l'hydrogénolyse.

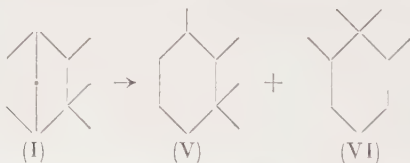
Il nous a semblé intéressant de vérifier ce fait dans le cas de l'isocamphane en étudiant les carbures aromatiques et cyclohexaniques formés. Ces derniers sont déshydrogénés sur platine à 350° et les carbures aromatiques séparés par chromatographie.

Les mélanges de carbures aromatiques, formés directement au cours de l'hydrogénolyse et au cours des déshydrogénations successives ont des spectres d'absorption dans l'ultra-violet très voisins (maxima identiques, ϵ très voisins), donc *ne doivent pas différer fondamentalement dans leurs compositions*.

Le tableau XI donne l'analyse, par chromatographie de gaz, du mélange des carbures aromatiques obtenus.

L'interprétation est rendue difficile par les nombreuses réactions qui peuvent intervenir au cours de l'hydrogénolyse de l'isocamphane ou de la déshydrogénation du catalysat.

La principale de ces réactions est bien la rupture des liaisons endométhyléniques, qui donne des carbures tétraméthyl-cyclohexaniques possédant un gemdiméthyle sur le cycle :



Mais la déshydrogénation de tels carbures n'a jamais été étudiée.

⁽⁴⁵⁾ V. IPATIEFF, H. PINES et M. SAVOY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1948.

TABLEAU XI

Pics			Pics		
1		1 %	6	 ou 	3 %
2		8 »	7		14 »
3	 ou 	9 »	8		30 »
4		7 »	9	C ₁₀	9 »
5	 (?)	3 »	10		14 »
			11		7 »

Par analogie avec les résultats de la littérature ⁽¹⁶⁾, cette déshydrogénation ne doit intervenir qu'à haute température et donner lieu soit à une élimination de méthane, soit à une migration de méthyle.

On constate en effet que :

— La déshydrogénation du catalysat n'est complètement effectuée qu'à 350°; à 300°, le quart seulement des cyclohexaniques du catalysat est déshydrogéné provenant de réactions secondaires;

— les aromatiques obtenus dans la déshydrogénation sont constitués surtout par trois carbures en C₁₀ (respectivement 9, 14 et 7 p. 100) et 30 p. 100 de triméthyl-1-2-3-benzène, qui est de loin le constituant essentiel du mélange.

Mais de nombreuses réactions secondaires peuvent intervenir au cours de l'hydrogénolyse ou de la déshydrogénation.

a) Les carbures cyclopentaniques peuvent être isomérisés au cours de l'hydrogénolyse. Ceci est prouvé par l'obtention d'aromatiques dans l'hydrogénolyse des tétraméthyl cyclopentanes et d'autres carbures.

⁽¹⁶⁾ H. PINES, E. F. JENKINS et V. IPATIEFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 6226.

La proportion des carbures cyclohexaniques gemdiméthylés étant faible dans le mélange en équilibre thermodynamique (pour les C_8 , 6 p. 100), on obtiendra par ces isomérisations des carbures non géminés qu'il sera relativement facile de déshydrogéner.

b) Dans les réactions d'hydrogénolyse des carbures polyméthylcyclopentaniques, on obtient des carbures aliphatiques avec des chaînes d'au moins six carbones non géminés qui peuvent être déhydrocyclisés en aromatiques dans des conditions analogues à la déshydrogénation des cyclohexaniques non géminés.

c) Les comportements des carbures cyclohexaniques tétraméthylés et des aromatiques en C_9 et C_{10} , dans les conditions où sont effectuées les hydrogénolyses et les déshydrogénations, n'ont pas été étudiées.

Mais il est fort possible que des déméthylations et des isomérisations interviennent comme dans le cas des polyméthylcyclopentanes.

En effet, nous obtenons environ 25 p. 100 de benzène, toluène et xylènes qui ne peuvent provenir que de telles réactions de déméthylation.

Sur nickel-kieselguhr, où de telles réactions doivent être plus importantes, on observe en effet que les aromatiques formés directement dans l'hydrogénolyse sont composés essentiellement de toluène et de xylènes, et la déshydrogénation du catalysat est réalisée à près de 80 p. 100 par déshydrogénation à 300° sur platine-alumine.

d) Enfin, dans certaines expériences de très longue durée sur platine, on obtient des quantités notables (jusqu'à 20 p. 100) de paracy-mène, corps qui se forme également par craquage thermique de l'isocamphane.

Il est donc difficile de déduire de la composition des aromatiques la composition des cyclohexaniques formés par hydrogénolyse.

III. — INTERPRÉTATIONS

Les résultats présentés dans les deux précédents chapitres peuvent être résumés ainsi :

a) Les carbures cyclopentaniques ayant plus de deux substituants sur le cycle subissent sur platine-alumine et sur alumine seule, à 310°-350°, des réactions d'isomérisation et de déméthylation, qui conduisent à des carbures cyclopentaniques en C_8 et C_9 .

Dans les mêmes conditions, les méthyl- et diméthylcyclopentanes et les aliphatiques ne subissent pratiquement pas de modifications.

b) Ces réactions se produisent sur alumine seule, mais sont beaucoup plus importantes sur platine-alumine et surtout sur nickel-kieselguhr.

Deux problèmes d'interprétation nous sont ainsi posés :

a) Pourquoi les polyméthylcyclopentanes subissent-ils des isomérisations et des déméthylations plus importantes :

i) que les aliphatiques de même poids moléculaire,

ii) que les cyclopentaniques de plus bas poids moléculaire ?

b) Dans les réactions sur platine-alumine et sur nickel-kieselguhr, quel est le rôle du métal et quel est le rôle du support ? Comment peut-on imaginer le mécanisme de ces réactions ?

A) En ce qui concerne le premier point, nous devons d'abord remarquer que des études sur des catalyseurs de même type que ceux que nous utilisons (Pt, Pd, Ru et Rh sur alumine), sous 20 atm de pression initiale d'hydrogène, mais à des températures beaucoup plus élevées (450° au lieu de 350° dans nos expériences), ont été effectuées par Shuikin sur le méthyl- et l'éthylcyclopentanes ⁽⁴⁷⁾ ⁽⁴⁸⁾.

Ces carbures subissent des réactions d'isomérisation et de déméthylation analogues à celles que subissent les tri-, tétra- et pentaméthylcyclopentanes à 300°-350°, et d'autant plus importantes que le carbure a un poids moléculaire plus élevé. Les aliphatiques obtenus par hydrogénolyse des carbures cyclopentaniques sont peu dégradés.

Ce que nous avons observé peut donc être généralisé. Les carbures cyclopentaniques méthylés subissent *tous* des réactions de déméthylation et d'isomérisation, d'autant plus importantes que le nombre de substituants sur le cycle est plus grand et que le poids moléculaire est plus élevé, à des températures de 150°-200° plus basses que les aliphatiques de même poids moléculaire.

Aucune des explications, que l'on pourrait avancer de la différence de réactivité entre les carbures cyclopentaniques et les carbures aliphatiques, ne nous semble entièrement satisfaisante, qu'elle soit basée sur une différence de structure électronique de ces carbures, ou sur une différence de mécanisme réactionnel. Les données théoriques et expérimentales que nous possédons sur ces deux facteurs sont par trop insuffisantes.

B) Le mécanisme des réactions de platforming et de reforming est en effet très controversé, surtout en ce qui concerne le rôle joué par le métal sur le catalyseur.

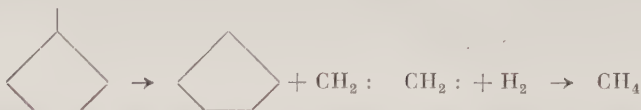
Trois points de vue peuvent être émis :

1) Shuikin ne semble faire intervenir que le catalyseur métal pour

⁽⁴⁷⁾ N. SHUIKIN, N. BERDNIKOVA et S. NOVIKOV, *Izvest. Akad. Nauk SSSR*, 1953, 2, 269 ; *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1953, 89, 1029.

⁽⁴⁸⁾ N. SHUIKIN, Kh. MINACHEV, E. TUPULOVA et Y. EGOROV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1954, 95, 1211 ; 1954, 99, 777.

interpréter ses expériences. Le mécanisme qu'il propose pour la déméthylation fait intervenir un radical CH_2 ⁽⁴⁹⁾ :



Remarquons toutefois que si la réaction se produit suivant un tel mécanisme radicalaire, on devrait pouvoir déceler dans les gaz des quantités appréciables de C_2H_6 ou de C_2H_4 . Or, à la fin de la réaction, les gaz ne contiennent que du méthane et de l'hydrogène.

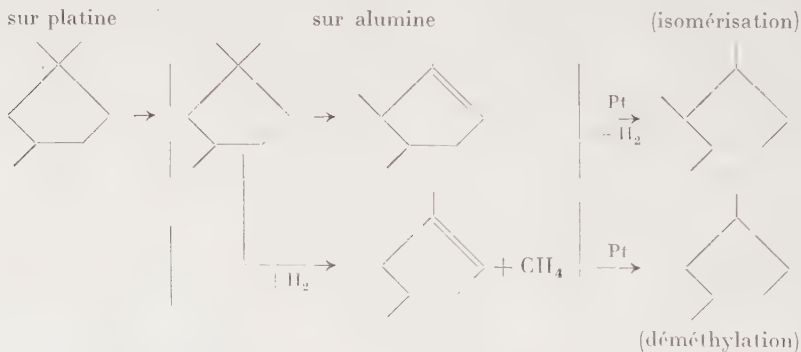
De plus si le métal seul intervient, on ne peut expliquer les différences observées entre Pt-SiO_2 et $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ par Shuikin dans l'isomérisation de l'éthylcyclopentane ⁽⁴⁸⁾ et le fait que les réactions se produisent, bien que plus faiblement, sur le support seul.

2) Mills pense que la réaction d'isomérisation se fait en trois étapes ⁽⁵⁰⁾ :

- i) déshydrogénation en éthylénique sur platine,
- ii) isomérisation de l'éthylénique sur le support acide,
- iii) hydrogénation de l'éthylénique sur le platine.

On pourrait supposer que les deux sortes de centres actifs du métal et du support acide coopèrent par leur interface, mais une telle hypothèse n'est pas indispensable; certaines réactions de reforming se produisent en effet aussi bien sur les mélanges de catalyseurs que sur les catalyseurs d'imprégnation ⁽⁵¹⁾.

Quoi qu'il en soit, le mécanisme dans ce cas pourrait être le suivant :



⁽⁴⁹⁾ N. SHUIKIN, *Advances in Catalysis*, 1957, 9, 783-788.

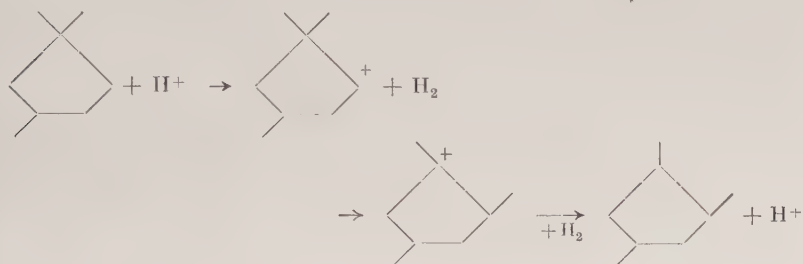
⁽⁵⁰⁾ G. MILLS, H. HEINEMANN, T. H. MILLIKEN et A. G. OBLAD, *Ind. Eng. Chem.*, 1953, 45, 134.

⁽⁵¹⁾ G. A. MILLS, *Advances in Catalysis*, 1957, 9, 639.

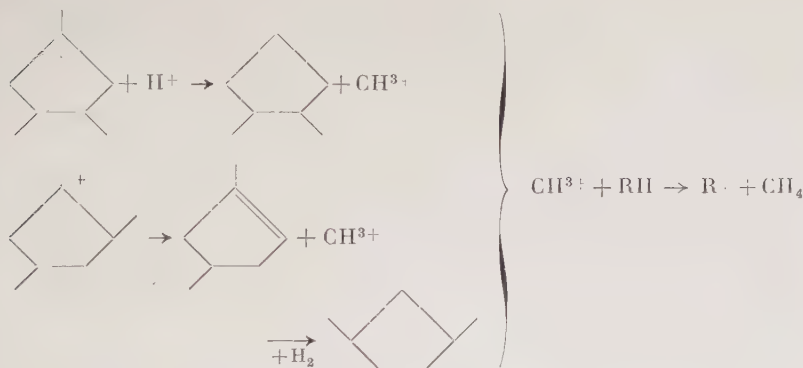
Nous devons remarquer que, selon ce mécanisme, la réaction ne devrait pas se produire sur le support seul; or des transformations importantes ont lieu sur l'alumine ou le kieselguhr. Un tel mécanisme ne pourrait donc éventuellement expliquer qu'une partie de la réaction, correspondant à l'effet promoteur du métal.

3) On peut enfin supposer que les réactions d'isomérisation et de déméthylation se font suivant un simple mécanisme ionique de catalyse acide, c'est-à-dire sur le support seul :

pour l'isomérisation :



et, pour la déméthylation une des deux réactions :



Mais un mécanisme supposant une action du support seul ne tient pas compte de l'effet promoteur du métal.

Dans le cadre d'une interprétation par un mécanisme ionique, il faudrait, donc, faire intervenir des modifications, par le métal, de la structure électronique de l'alumine.

Nous devons remarquer que, si l'alumine modifie les propriétés électroniques des catalyseurs oxydes (induction de valence, démontrée par des méthodes physiques) ⁽⁵²⁾, l'effet du métal sur les propriétés du

(52) P. W. SELWOOD, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 1489.

support n'a, à notre connaissance, jamais été étudié, même qualitativement.

Entre ces trois types de mécanismes, faisant intervenir respectivement le métal seul, le métal et le support, le support seul, les deux derniers nous semblent les plus vraisemblables.

En conclusion de cette troisième partie, il n'est pas possible d'appliquer aux carbures cyclopentaniques polyméthylés les lois de l'hydrogénolyse valables pour des carbures simples, à cause des réactions d'isomérisation et de déméthylation.

Une étude plus approfondie de ces réactions doit permettre de déterminer le rôle du métal dans les catalyseurs bifonctionnels.

QUATRIÈME PARTIE

I. — TRAITEMENT THERMIQUE DES CATALYSEURS ET INTERPRÉTATION DE L'EFFET DE DISPERSION

Nous avons cherché s'il n'était pas possible d'utiliser l'hydrogénolyse comme méthode chimique d'étude des catalyseurs d'impregnation.

Kobozev avait pensé utiliser pour une telle étude la variation de la constante de vitesse des réactions rapportée à l'unité de masse du catalyseur ; il constate que cette constante passe par un ou plusieurs maxima quand varie la concentration du métal et interprète ce fait par une localisation de l'activité catalytique sur des ensembles constitués par un petit nombre d'atomes non cristallisés ⁽⁵³⁾.

Nous ne nous étendrons pas ici sur les critiques d'ordre théorique qui peuvent être faites à la théorie de Kobozev et nous nous contenterons de faire remarquer qu'elle ne tient compte ni du rôle de la phase cristalline considérée comme un simple support, ni des propriétés électroniques du solide pris dans son ensemble.

Mais nous insisterons sur les défauts de sa méthode, qui sont de deux sortes :

— un défaut de principe : pour déterminer le nombre des atomes d'un ensemble, il suppose qu'en dessous d'une certaine concentration de métal sur le support, les atomes de métal sont répartis en couches mononucléaires ; par suite, il assimile l'activité spécifique par gramme à l'activité spécifique par unité d'aire du catalyseur ;

— un défaut méthodologique : dans l'expression de la constante de

(53) N. I. KOBOZEV, *Usp. Khim.*, 1956, **25**, 545-631.

vitesse, intervient toute une série de facteurs, tels que vitesse de diffusion, dont il ne tient aucun compte.

Il s'ensuit que les résultats de Kobozev et notamment ceux qui concernent les catalyseurs moyennement concentrés (analogues à ceux que nous avons utilisés) ne sont pas sûrs : ainsi, il a été montré⁽⁵⁴⁾ que dans ce domaine de concentrations, l'activité spécifique *par unité d'aire* d'un catalyseur platine sur silice-alumine reste à peu près constante, les faibles variations observées étant dues aux influences des caractéristiques diffusionnelles du catalyseur, ce qui est évidemment en contradiction avec les résultats de Kobozev.

L'exposé de ces difficultés montre l'intérêt qu'il y aurait à utiliser non pas la vitesse absolue d'une réaction catalytique, mais les vitesses relatives de plusieurs réactions catalytiques parallèles. Dans l'expression de ces vitesses relatives, il y a de fortes chances pour que se trouvent éliminés tous les facteurs qui n'ont pas trait à la réaction catalytique proprement dite.

C'est ce qui se passe pour les réactions parallèles d'hydrogénolyse des liaisons C-C tertiaires-secondaires et C-C bisecondaires des cycles pentaniques.

Au cours d'essais sur des catalyseurs à 6 p. 100 de platine avec, comme support, soit de l'alumine en poudre, soit des pastilles d'alumine industrielle broyées, donc ayant des caractéristiques diffusionnelles différentes, nous avons obtenu des catalysats de même composition.

Nous avons de plus constaté que l'empoisonnement, au moins au début de la réaction, n'a pas d'influence sur la composition du catalysat, puisque celle-ci est indépendante du temps de réaction.

Il en résulte que dans l'expression des vitesses relatives de coupure des diverses liaisons, se trouvent éliminés les facteurs se rapportant à la diffusion et à l'empoisonnement, au moins au début de la réaction.

Nous avons donc envisagé d'utiliser la variation, avec la concentration du platine sur le support, de ces vitesses relatives, comme moyen d'étude des catalyseurs platine sur alumine.

Dans la pratique, nous avons choisi la variation du rapport R_1 des vitesses de coupure des liaisons γ et α avec le pourcentage de platine sur le support, variation qui est importante pour les concentrations moyennes de platine (0,6 à 2 p. 100).

Comme exemple nous avons choisi l'étude du traitement thermique des catalyseurs ; cette étude nous servira aussi de justification de la méthode.

A) Étude du traitement thermique. — Nous avons préparé deux séries de catalyseurs à concentrations variables de platine (0,35-20 p. 100)

(54) G. K. BORESKOV et A. P. KARNAOUKHOV, *J. Fiz. Khim.*, 1952, **26**, 1814.

en réduisant l'acide chloroplatinique à 200° et en chauffant le catalyseur pendant 16 heures dans un courant d'hydrogène, soit à 200°, soit à 400° (*).

Le tableau XII donne les valeurs de R_1 pour ces deux séries de catalyseurs.

TABLEAU XII

Pt p. 100	T : 200°	300°	400°
0,37	0,75 ± 0,05	0,75 ± 0,05	—
0,6	0,95 ± 0,05	0,85 ± 0,05 ⁽¹⁾	0,75 ± 0,05
1	1,85 ± 0,2	—	0,80 ± 0,05
2	4 ± 0,3	—	1,6 ± 0,1
2	—	1,6 à 2 ⁽¹⁾	1,55 ± 0,1 ⁽²⁾
10	5,5 ± 0,5	6 ± 0,5 ⁽¹⁾	6 ± 0,5
20	4,7 ± 0,5	—	5 ± 0,5

T = température du traitement thermique.
⁽¹⁾ La réduction a été effectuée à 300°.
⁽²⁾ Le catalyseur a été chauffé ensuite à 200° (essai de réversibilité).

On constate les faits suivants :

1) Les catalyseurs à forte concentration de platine (plus de 5 p. 100), traités à 200° ou à 400°, donnent les mêmes compositions de catalysat.

2) Il en est de même pour les catalyseurs à faible concentration de platine (moins de 0,6 p. 100).

3) Un catalyseur moyennement concentré (0,6 à 2 p. 100), traité à 400°, donne un catalysat de même composition qu'un catalyseur à plus faible concentration de platine, traité à 200°.

4) Le traitement thermique est irréversible ; un catalyseur préparé à 200°, puis traité à 400°, ne récupère pas ses propriétés initiales quand il est traité ensuite de nouveau à 200°.

5) Il semble que le traitement thermique à 400° ait le même effet, qu'il intervienne pendant la réduction ou après la réduction.

Puisque nous avons aussi étudié le traitement thermique pour vérifier la validité de notre méthode ; il faut donc qu'à ces données *chimiques* correspondent des données *physiques* équivalentes.

Nous avons pu trouver dans la littérature ⁽⁵⁵⁾, des mesures d'aires spécifiques du métal pour une série de catalyseurs à diverses concentrations de platine sur silice-alumine.

(*) Dans certaines expériences non systématisées, la température de réduction ou la température de traitement thermique ont été de 300°.

⁽⁵⁵⁾ TCHESALOVA et A. P. BORESKOV, *J. Fiz. Khim.*, 1955, **29**, 2086.

Ces données peuvent être résumées ainsi :

- 1) L'aire spécifique du métal diminue quand diminue la concentration du métal sur le support.
- 2) Le traitement thermique du catalyseur diminue l'aire spécifique du métal ; cette diminution d'aire spécifique est irréversible.

Nous pouvons en conclure :

- a) que l'augmentation de la vitesse relative de coupure des liaisons C-C tertiaires-secondaires correspond à une diminution de l'aire spécifique du métal catalyseur ;
- b) que cette méthode chimique d'étude du catalyseur donne les mêmes résultats que les mesures physiques, notamment en ce qui concerne l'effet du traitement thermique et permet donc de se faire une idée de la constitution du catalyseur.

Pour interpréter l'effet de dispersion, il faudrait pouvoir relier la taille des cristallites à la surface spécifique du métal.

Si l'on suppose que la surface spécifique décroît quand croissent les dimensions des cristallites (image d'un cristallite de forme sphérique), on doit admettre que des catalyseurs très dispersés correspondent à de gros cristallites, ce qui est contraire aux mesures de susceptibilité magnétique faites sur ces catalyseurs ⁽⁵⁶⁾ ⁽⁵⁷⁾. Surtout on ne pourrait expliquer l'effet du traitement thermique que par une migration des cristallites sur le support, pour venir se souder entre eux, ce qui est thermodynamiquement improbable.

Si l'on suppose au contraire que la surface spécifique croît avec les dimensions de cristallites, on peut expliquer l'effet du traitement thermique par un regroupement des atomes d'un même cristallite ce qui est thermodynamiquement possible. L'image d'un cristallite formé à la fois d'une partie massive (dans le pore), et d'une partie en couche mince, permettrait de plus de concilier les mesures d'aire spécifique et de susceptibilité magnétique du catalyseur, sans ou avec traitement thermique.

Nous admettons donc que l'augmentation de la dispersion, donc de la vitesse relative de coupure des liaisons C-C tertiaires-secondaires, correspond à une diminution de la surface du cristallite.

B) Interprétation de l'effet de dispersion. — Nous sommes obligé d'abord d'adopter un des points de vue de la théorie de la catalyse :

Selon les théories de Taylor⁽⁵⁸⁾, de Kobozev⁽⁵³⁾ ou de Balandine⁽⁵⁹⁾,

⁽⁵⁶⁾ P. W. SELWOOD, *Advances in Catalysis*, 1951, **3**, 28-107 ; *Advances in Catalysis*, 1957, **9**, 97.

⁽⁵⁷⁾ V. B. EDVOKIMOV et N. I. KOBOZEV, *J. Fiz. Khim.*, 1952, **26**, 135, 1349 ; 1954, **28**, 362 ; 1955, **29**, 1292.

⁽⁵⁸⁾ H. S. TAYLOR, *Proc. Roy. Soc.*, 1925, **108 A**, 105.

⁽⁵⁹⁾ A. A. BALANDINE, *Usp. Khim.*, 1935, **4**, 1004.

il faudrait faire appel à deux sortes de centres actifs (ou ensembles, ou multiplets) ; les uns craquant toutes les liaisons, les autres ne craquant que les liaisons bisecondaires. Les ensembles catalysant la coupure des liaisons bisecondaires (à cinq atomes par exemple) n'existeraient qu'à partir d'une certaine concentration du métal sur le support. Le traitement thermique équivaldrait à une destruction (à une cristallisation selon Kobozev) de ces derniers ensembles.

A une interprétation de ce type, nous avons préféré une interprétation selon le schéma de Rideal ⁽⁶⁰⁾ qui nous semble le plus satisfaisant dans l'état actuel de la théorie de la catalyse. Selon ce schéma, il

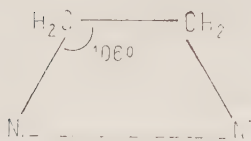


Fig. 4.

existe des liaisons covalentes entre un atome de métal et chaque atome de carbone d'une liaison C-C adsorbée. La figure 4 représente l'éthylène adsorbé suivant ce schéma.

On peut admettre que, dans l'hydrogénolyse, il se forme un complexe intermédiaire. Nous ne ferons pour l'instant aucune hypothèse sur la nature du corps chimisorbé, la manière dont se forme le complexe intermédiaire, la nature du complexe et le

processus selon lequel il est désorbé.

Nous supposons seulement que, sur un petit cristallite, il ne peut y avoir qu'un seul de ces complexes ; sur les gros cristallites au contraire, on peut trouver plusieurs complexes intermédiaires.

Sur des catalyseurs à faible concentration de platine, c'est-à-dire sur les petits cristallites, les liaisons doivent se couper avec la même vitesse, ce qui est à peu près vérifié. La plus faible vitesse relative de coupure des liaisons C-C tertiaires-secondaires peut être interprétée par un effet stérique de la surface sur la molécule de carbure qui vient la frapper ; cet effet stérique est plus important quand la liaison chimisorbée du complexe est une liaison tertiaire-secondaire que quand cette liaison est une liaison bisecondaire (fig. 5).

Sur les catalyseurs à forte concentration de platine, où le platine doit être sous forme de gros cristallites, nous pouvons faire appel à une interaction entre les molécules de carbures ; si plusieurs molécules de carbures sont déjà à l'état de complexes adsorbés sur un même cristallite, on conçoit qu'il sera plus facile pour une nouvelle molécule de venir frapper la surface du catalyseur par une liaison C-C bisecondaire que par une liaison C-C tertiaire-secondaire (fig. 6). Il en résulte que la vitesse relative de coupure des liaisons C-C bisecondaires sera beaucoup plus grande que la vitesse relative de coupure des liaisons C-C tertiaires-secondaires.

(60) G. H. TWIGG et E. K. RIDEAL, *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 533.

Remarquons que Rideal explique par des considérations stériques analogues le fait que, lorsqu'une surface de catalyseur est recouverte d'éthylène chimisorbé, il n'est plus possible de chimisorber de l'hydrogène, alors qu'une telle adsorption est possible quand la surface est saturée de méthyléthylène (*).

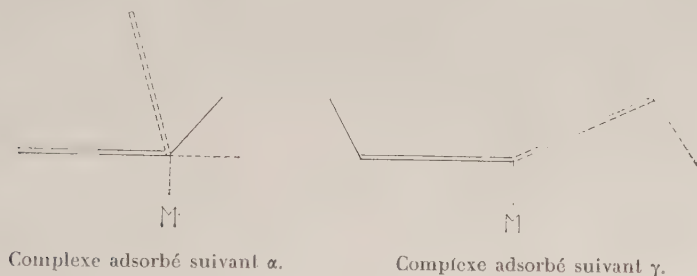


Fig. 5. — Encombrement par la surface.

Le double trait figure le cycle, le trait simple le méthyle. En traits pleins et en pointillés, les positions extrêmes.

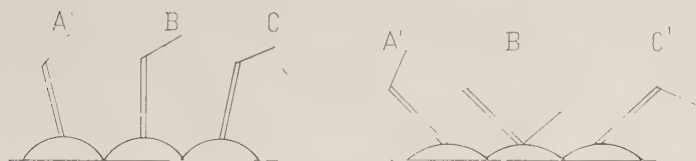


Fig. 6. — Effet stérique dans la phase adsorbée.

Quand les sites voisins sont occupés, il ne peut y avoir de molécule B adsorbée par une liaison tertiaire-secondaire (a), sauf pour des positions particulières des molécules voisines A' et C' (b).

Mais avant d'adopter cette hypothèse, il nous faut souligner qu'une telle interprétation par l'effet stérique ferait intervenir, pour les catalyseurs à faible concentration de platine, des cristallites de dimensions moléculaires (quelques angströms) (*).

Or, les mesures de dimension des pores donnent, pour tous les cata-

(*) Récemment, Spenadel et Boudart (*J. Phys. Chem.*, 1960, **64**, 204), ont constaté que sur les catalyseurs platine sur alumine à moins de 1 p. 100 de platine, était adsorbé un atome d'hydrogène par atome de platine, et en ont déduit que le platine dans ces catalyseurs était soit dispersé sur le support en couches mono-atomiques, soit sous forme de cristallites de dimensions inférieures à 10 Å. Même sous cette forme schématique, notre théorie de l'effet stérique dans la phase adsorbée est donc justifiée par des mesures physiques.

lyseurs d'imprégnation, une valeur moyenne de plusieurs dizaines d'angströms⁽⁵⁰⁾. D'autre part, pour tous les catalyseurs, jusqu'à une concentration de platine inférieure à 0,1 p. 100, on observe une diffraction aux rayons X, ce qui suppose une dimension minima des cristallites⁽⁶¹⁾.

Notre première interprétation fait donc intervenir des cristallites cinq à dix fois trop petits^(*).

Une interprétation correcte, tenant compte des dimensions des cristallites, doit faire intervenir des interactions entre complexes chimi-

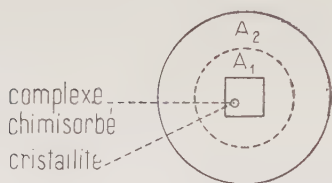


Fig. 7. — Cas des petits cristallites.

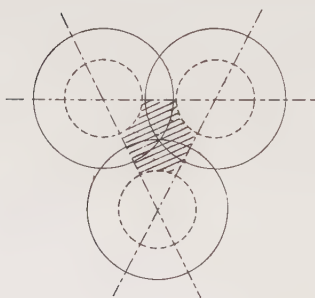


Fig. 8. — Cas de gros cristallites.

Les aires A_1 sont limitées par les cercles en pointillés, les aires A_2 par les cercles en traits pleins. Dans la zone hachurée, il peut y avoir un complexe chimisorbé suivant une liaison biseconde, mais pas de complexe chimisorbé suivant une liaison tertiaire-seconde.

sorbés à des distances du même ordre de grandeur que les dimensions des plus petits cristallites (une vingtaine d'angströms).

Nous pourrions donc reprendre notre interprétation de l'effet de dispersion en remplaçant l'effet stérique par un effet à distance. Les conditions énergétiques d'adsorption d'une molécule de carbure par une liaison C-C tertiaire-seconde n'étant pas les mêmes que pour l'adsorption d'une molécule par une liaison C-C biseconde, on pourrait imaginer, autour de chaque complexe adsorbé, deux domaines A_1 et A_2 ; à l'intérieur de A_1 , il n'y aurait aucun autre complexe chimisorbé par une liaison C-C biseconde et à l'intérieur de A_2 aucun autre complexe chimisorbé par une liaison C-C tertiaire-seconde.

(*) N. I. SHUKIN, K. M. MINACHEV et A. M. RUBINSTEIN, *Dokl. Akad. Nauk*, 1951, 79-89.

Pour des catalyseurs à faible concentration de platine, l'aire des cristallites devient inférieure à A_1 et les diverses liaisons ont les mêmes probabilités de coupure (fig. 7) ; pour des catalyseurs à forte concentration de platine, où interviennent de plus gros cristallites, avec des aires égales à plusieurs fois A_1 , on conçoit qu'il y aura une plus grande probabilité pour une molécule de former un complexe chimisorbé suivant une liaison C-C bisecondeire que suivant une liaison C-C tertiaire-secondeire (fig. 8).

A l'encontre d'une telle hypothèse, nous devons remarquer que l'hydrogène ou l'oxyde de carbone chimisorbé recouvre toute la surface du catalyseur, alors que, dans l'hypothèse invoquée, le recouvrement de la surface par l'hydrocarbure ne dépasse pas quelques pour cents.

Répondons tout de suite à cette objection en remarquant que :

- a) les carbures saturés ne sont que très faiblement chimisorbés ⁽⁶²⁾, même en l'absence d'hydrogène ;
- b) dans l'hydrogénolyse, la chimisorption de ces carbures intervient sur un métal recouvert d'hydrogène.

Le faible recouvrement de la surface par le carbure ne constitue donc pas un argument contre notre hypothèse.

A l'appui de notre hypothèse, par contre, nous avons trouvé, relatés dans la littérature, un certain nombre de faits expérimentaux.

Des études ont été faites sur l'empoisonnement, par des composés sulfurés, d'un catalyseur d'hydrogénation des aromatiques, nickel sur MgO, suivant la taille des cristallites de nickel ⁽⁶³⁾ :

- a) la quantité de soufre nécessaire pour que l'empoisonnement soit complet augmente de 0,5 à 3 mg par gramme de métal quand la taille moyenne des cristallites diminue de 70 à 24 Å ;
- b) un calcul que nous avons fait sur ces données expérimentales montre que, dans le cas des gros cristallites, il suffit d'une molécule de thiophène pour empoisonner une surface de 100 atomes de métal, ce qui correspond à des « domaines d'action » de 30 à 40 Å ; les petits cristallites ont une aire inférieure à l'aire du domaine d'action d'une molécule de poison ; ceci pourrait expliquer l'augmentation de la quantité de soufre nécessaire pour que l'empoisonnement soit complet.

D'autres faits concernant d'autres phénomènes font intervenir des « domaines » du cristal, qui n'ont pas la même signification que les domaines d'interaction définis plus haut, mais qui sont toujours de quelques dizaines d'angströms :

- a) divers auteurs ont constaté que la vitesse d'hydrogénation du ben-

⁽⁶²⁾ A. FARKAS, L. FARKAS et E. K. RIDEAL, *Proc. Roy. Soc.*, 1934, **146 A**, 630.

⁽⁶³⁾ A. M. RUBINSTEIN et N. A. PRIBYTKOA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1948, **61**, 285.

zène sur platine-charbon ⁽⁶⁴⁾ ou sur nickel-alumine ⁽⁶⁵⁾ reste constante jusqu'à une certaine concentration du métal sur le support (0,1 p. 100 de platine), au-dessous de laquelle elle diminue brusquement. Ceci pourrait s'interpréter par le fait que les cristallites doivent avoir une dimension minima pour permettre la chimisorption du benzène; cette dimension minima serait beaucoup plus grande que les dimensions moléculaires;

b) dans certains cas, on a observé des maxima des constantes de vitesse d'hydrogénation du benzène quand varie la taille des cristallites; ces maxima ont lieu pour des dimensions des cristallites de l'ordre de 40 Å ⁽⁶⁶⁾; ici encore les dimensions qui interviennent sont beaucoup plus grandes que les dimensions moléculaires.

Il serait intéressant de rechercher la base physique des domaines d'interaction postulée dans notre interprétation. Un simple effet stérique n'est évidemment pas concevable. Une répulsion dipolaire est aussi invraisemblable à de telles distances. A notre avis, une explication devrait être cherchée dans le domaine de la physique des solides.

Des développements récents de la théorie de la catalyse ^(67 à 69) ont montré qu'il n'était pas besoin d'admettre une localisation *a priori* des centres actifs. Des études théoriques ⁽⁶⁷⁾ ⁽⁶⁸⁾ et expérimentales ⁽⁶⁹⁾ sur les semi-conducteurs, il ressort que la molécule s'adsorbe en n'importe quel point de la surface; la molécule adsorbée doit ainsi être identifiée au centre actif.

On pourrait montrer que la molécule adsorbée crée des perturbations des niveaux énergétiques dans les semi-conducteurs qui se transmettent à des distances beaucoup plus grandes que les distances moléculaires; cette perturbation des niveaux énergétiques doit avoir une influence sur l'adsorption d'une seconde molécule, cette influence étant différente selon que cette deuxième molécule est chimisorbée suivant une liaison biseconde ou une liaison secondaire-tertiaire.

Mais de telles perturbations localisées, qui existent dans le cas des semi-conducteurs (*), ne peuvent avoir lieu dans le cas du métal con-

⁽⁶⁴⁾ A. M. RUBINSTEIN, K. M. MINACHEV et N. I. SHUIKIN, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1949, **67**, 287.

⁽⁶⁵⁾ F. N. HILL, et P. W. SELWOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2522.

⁽⁶⁶⁾ A. M. RUBINSTEIN, S. S. NOVIKOV, Z. Y. LAPCHINA et N. I. SHUIKIN, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1950, **74**, 77.

⁽⁶⁷⁾ J. E. GERMAIN, *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 691.

⁽⁶⁸⁾ F. F. VOLKENSTEIN, *Usp. Fiz. Nauk*, 1954, **6**, 253.

⁽⁶⁹⁾ G. M. SCHWAB et J. BLOCK, *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 664.

(*) Dans le cas où le platine ne serait pas entièrement sous forme métal, c'est-à-dire si une partie du platine était à l'état d'oxyde jouant un rôle catalytique, on pourrait envisager des perturbations localisées; dans ce cas il ne faudrait pas non plus négliger l'influence du support (induction de valence ⁽⁵²⁾); mais alors que nous ne savons pas s'il reste de l'oxyde de platine sur le support, nous sommes sûrs qu'il y a du platine sous forme métallique.

ducteur. Dans ce cas, la perturbation créée par l'adsorption d'une molécule en un point de la surface, se transmet à tout le métal et se traduit par un déplacement faible des niveaux énergétiques pour l'ensemble du cristal (*). Une explication électronique simple sur la seule base de la théorie des métaux conducteurs ne peut donc être donnée.

Nous nous bornerons à poser le problème, en énumérant quelques raisons pour lesquelles, selon nous, la théorie du métal parfait ne peut être appliquée sans modification aux cristallites de platine dans nos catalyseurs :

a) comme le prouvent les mesures de susceptibilité magnétique ⁽⁵⁶⁾ ⁽⁵⁷⁾, les cristallites comportent des couches atomiques relativement minces, ce qui se traduirait par un remplissage des couches du métal assez voisin de celui des semi-conducteurs ;

b) nous n'avons pas affaire à un métal conducteur pur, mais à un métal recouvert d'une couche d'hydrogène chimisorbé.

Aucune étude expérimentale, à notre connaissance, n'ayant été faite qui nous permette d'avoir une idée de l'influence de ces facteurs sur la structure des cristallites, nous ne tirerons donc aucune conclusion, nous bornant à souligner qu'aucune des interprétations que nous avons données de l'effet de dispersion n'est entièrement satisfaisante dans l'état actuel de nos connaissances.

II. — THÉORIES DE L'HYDROGÉNOLYSE

Selon l'une ou l'autre de nos interprétations de l'effet de dispersion, les molécules de carbure se trouvent sous la forme de complexes intermédiaires adsorbés sur la surface du catalyseur suivant une liaison C-C. Nous conserverons cette hypothèse dans tous les développements qui vont suivre.

Nous avons vu également que la réaction d'hydrogénolyse est accélérée par une diminution de la pression d'hydrogène et une augmentation de la pression de carbure. Plus précisément, Kemball et Taylor ont donné comme loi cinétique normale de l'hydrogénolyse de l'éthane $r = k p_{C_2H_6}^{0,7} p_{H_2}^{-1,2}$, à côté d'une loi cinétique anormale, $r = k p_{C_2H_6}^{0,7} p_{H_2}^{-2,5}$ ⁽⁷⁴⁾.

Les ordres de la réaction d'hydrogénolyse relatifs au carbure et à l'hydrogène sont inversés par rapport à ceux observés dans les réac-

(*) C'est par des considérations de cet ordre qu'est expliquée, par exemple, la diminution de la chaleur d'adsorption sur les métaux avec le remplissage de la surface ⁽⁷⁰⁾.

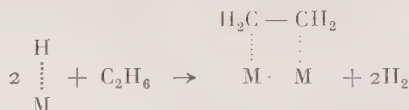
⁽⁷⁰⁾ D. D. ELEY, *Quart. Rev.*, **1949**, **3**, 209.

⁽⁷¹⁾ C. KEMBALL et H. S. TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1948**, **70**, 345-351 ; CIMINO, M. BOUDART et H. S. TAYLOR, *J. Phys. Chem.*, **1954**, **58**, 796.

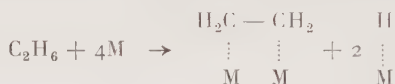
ions d'hydrogénation des aromatiques (⁷²). Par analogie avec les mécanismes proposés pour cette dernière réaction (⁷³) et conformément aux données théoriques générales (⁷⁴), deux hypothèses peuvent être avancées comme étant les plus probables :

a) mécanisme d'interaction adjacente : le carbure et l'hydrogène sont tous deux chimisorbés, l'énergie d'adsorption étant beaucoup plus faible pour le carbure que pour l'hydrogène ;

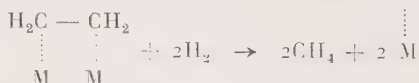
b) mécanisme de l'interaction de la phase chimisorbée et de la phase de Van der Waals : selon ce mécanisme, seul l'hydrogène serait chimisorbé ; ceci rendrait compte du fait que des molécules comme l'éthane ne sont pratiquement pas adsorbées (⁶²). La réaction se produirait entre une molécule d'hydrogène chimisorbée et une molécule de carbure de la phase de Van der Waals, avec formation d'un complexe intermédiaire :



Un tel mécanisme n'est pas fondamentalement différent du mécanisme d'adsorption dissociative proposé par Taylor :



Pour expliquer la loi cinétique normale qu'il obtient, il admet que la rupture de la liaison C-C suivie de désorption est l'étape déterminante :



Mais on peut se demander si ce dernier stade fait intervenir des atomes d'hydrogène chimisorbés ou des molécules d'hydrogène non adsorbées.

D'autres schémas de complexes intermédiaires peuvent également être proposés (⁷¹). Les seules données cinétiques ne sont pas suffisantes pour nous permettre de choisir un mécanisme de la réaction d'hydrogénéolyse.

Nous nous bornerons à discuter les considérations théoriques d'autres

(⁷²) M. A. DYAKOVA et A. V. LOZOVY, *J. obs. Khim.*, 1938, **8**, 105.

(⁷³) K. J. LAIDLER, *Catalysis*, I, 1954, p. 119.

(⁷⁴) I. LANGMUIR, *Trans. Faraday Soc.*, 1921, **17**, 607.

auteurs à la lumière des résultats nouveaux que nous apportons et à essayer d'interpréter certains de ces résultats :

A) **Critique des théories de l'hydrogénolyse.** — 1) Raik a énoncé les règles suivantes pour expliquer certains résultats de l'hydrogénolyse ⁽³¹⁾ :

a) les deux carbones d'une liaison C-C sont successivement adsorbés sur la surface du catalyseur ;

b) la probabilité d'adsorption d'un carbone est proportionnelle au nombre d'hydrogènes qu'il porte ;

c) l'hydrogénolyse d'une liaison C-C tertiaire-secondaire ne peut avoir lieu que si le premier carbone adsorbé est le carbone tertiaire.

On peut déduire de ces règles les vitesses relatives de coupure des diverses liaisons et la composition théorique du catalysat.

Les règles de Raik interprètent bien les résultats obtenus par Kazanskii sur la composition des hydrogénolysats du méthylcyclopentane et du gemdiméthylcyclopentane, dans certaines conditions étroites de température (270°-310°) et de pression (1 atm). Mais elles sont en désaccord avec les résultats de Kazanskii relatifs aux diméthyl-1-2- et 1-3-cyclopentanes (tableau XIII) et les résultats que nous avons présentés dans la première partie de ce travail ; nous avons vu en particulier que la composition de l'hydrogénolysat du méthylcyclopentane varie considérablement quand on modifie les conditions expérimentales et que pour des catalyseurs à très faible concentration de platine, les diverses liaisons ont des vitesses de coupure sensiblement égales ; les règles de Raik ne rendent pas compte de ces faits.

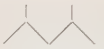
Les règles de Raik doivent donc être rejetées, mais nous soulignons qu'elles constituent la première tentative faite pour expliquer les différences de vitesses relatives de coupure des liaisons C-C tertiaires-secondaires et C-C bisecondaires.

2) Une deuxième théorie de l'hydrogénolyse a été brièvement exposée par Kazanskii ⁽⁷⁵⁾, sur la base de la théorie des sextuplets de Balandine. La molécule de cyclopentane est adsorbée suivant cinq des atomes du sextuplet de Balandine (fig. 9) ; il en résulte qu'une des liaisons du cycle est étirée ; c'est cette liaison qui est hydrogénolysée.

Cette théorie est critiquable, parce qu'en transposant à l'hydrogénolyse des cycles pentaniques le schéma établi par Balandine pour l'hydrogénation du benzène, on ne rend pas compte des différences cinétiques fondamentales qui existent entre ces deux réactions. De plus, l'hypothèse d'une adsorption du carbure à plat est peu vraisemblable, car

⁽⁷⁵⁾ B. A. KAZANSKII, A. L. LIBERMANN et A. F. PLATE, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1947, **57**, 571.

TABLEAU XIII

		Raik	Kazanskii	Obtenu
		67	66	75 à 48 p. 100
		22,5	22	21 à 33 »
		11,2	12	0 à 31 »
		75	75	—
		25	25	—
		75	85	—
		25	15	—
		66,6	44	24 à 75 p. 100
		16,6	28	42 à 12,5 »
		16,6	28	34 à 12,5 »
		11,2	0	—
		22,2	32	—
		66,6	68	—

elle n'explique pas ce qui se passe dans le cas des gemdiméthylcyclopentanes.

Mais cette théorie a le mérite de rendre compte de la spécificité du platine comme catalyseur, qui permet l'hydrogénolyse des cycles pentaniques et non des aliphatiques. C'est dans une direction analogue que

l'on devrait chercher une explication à la différence d'activité du platine et du nickel dans l'hydrogénolyse des aliphatiques. La distance entre deux atomes de nickel est de $2,28 \text{ \AA}$, celle entre deux atomes de platine de $2,76 \text{ \AA}$ et la distance idéale dans le schéma de Rideal entre deux atomes de métal pour respecter les autres données est $2,7 \text{ \AA}$.

Remarquons enfin que dans une autre note ⁽⁷⁶⁾, Kazanskii invoque des différences énergétiques entre les liaisons C-C cyclopentaniques et aliphatiques ; bien que de tels faits ne soient encore pas complètement élucidés, on peut considérer que de telles suppositions sont raisonnables.

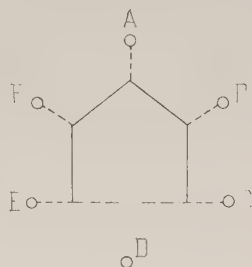


Fig. 9. — ABCDEF figurant les 6 atomes du multiplet. La liaison C-E est étirée.

B) Interprétation de nos résultats. —

1) Nous avons vu que la température n'exerçait pas d'influence sur la composition du catalysat dans le cas des catalyseurs faiblement concentrés, mais que, dans le cas des catalyseurs fortement concentrés, la vitesse relative de coupure d'une liaison C-C secondaire-tertiaire augmentait avec la température.

On pourrait interpréter ces faits par une augmentation, avec la température, de la vitesse de désorption du complexe intermédiaire. Dans le cas où l'effet stérique dû au complexe intermédiaire n'a pas lieu (catalyseurs faiblement concentrés), la température n'a pas d'influence sur la composition du catalysat. Dans le cas où l'effet stérique a lieu, une désorption plus rapide du composé intermédiaire entraîne un effet stérique moindre, et, partant, une vitesse relative de coupure des liaisons C-C tertiaires-secondaires plus grande.

2) Quand le catalyseur est très fortement empoisonné, la vitesse relative de coupure des liaisons tertiaires-secondaires diminue. Ceci pourrait être expliqué par un effet stérique analogue à celui invoqué pour l'interprétation de l'effet de dispersion.

3) Nous ne nous hasarderons pas à interpréter les effets de la pression d'hydrogène sur la composition du catalysat et l'inversion de cet effet pour les faibles concentrations de platine sur le support ; il nous faudrait en effet choisir un mécanisme réactionnel, ce que ne permettent pas, nous l'avons vu, les résultats cinétiques en notre possession.

⁽⁷⁶⁾ B. A. KAZANSKII, *Usp. Khim.*, 1948, **17**, 660 ; A. A. BALANDINE et N. I. SHUIGIN, *Voprosi Kinetiki, Kataliza i reaktsionnoi sposobnosti*, Moscou, 1955, p. 448.

En conclusion de ce chapitre, aucune des théories avancées jusqu'ici ne rend bien compte de tous les résultats expérimentaux.

Nous pourrions, quant à nous, proposer le schéma de mécanisme suivant, voisin de celui proposé par Taylor ⁽⁷¹⁾. Les molécules d'hydrogène sont présentes dans la phase chimisorbée, les molécules de carbure dans la phase de Van der Waals. Une molécule de carbure de la phase de Van der Waals vient frapper une molécule d'hydrogène chimisorbée, pour donner un complexe intermédiaire; ce complexe est désorbé avec rupture de la liaison C-C, cette étape étant déterminante au point de vue cinétique.

De ce schéma, le seul élément vraiment sûr est l'existence d'un complexe intermédiaire qui permet d'interpréter, entre autres, l'effet de dispersion et l'effet de température.

Nous devons toutefois remarquer que nous n'avons fait intervenir la phase alumine que comme support inerte dans toutes nos interprétations, dans les cas des méthyl- et diméthylcyclopentanes. Or, il est difficile d'expliquer l'empoisonnement au moins partiel par l'eau des catalyseurs en ne faisant jouer à l'alumine que le simple rôle de support. Nous avons vu, dans le cas de l'hydrogénolyse des polyméthylcyclopentanes, le rôle catalytique important joué par l'alumine; c'est en poursuivant des études dans cette direction que nous pourrions éclaircir le rôle joué par l'alumine dans les catalyseurs métal-alumine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PREMIÈRE PARTIE

Hydrogénolyse.

I. — GÉNÉRALITÉS

A) Catalyseurs.

1) **Préparation.** — a) Platine sur alumine. — Ce catalyseur a été préparé selon Ipatieff ⁽⁷⁷⁾ par évaporation en 4-5 heures d'une solution-aqueuse d'acide chloroplatinique, sur alumine Woelm.

Cette méthode a été préférée à celle de Kobozev ⁽⁷⁸⁾ qui ne peut être appliquée aux catalyseurs à plus de 1 p. 100 de platine.

⁽⁷⁷⁾ H. PINES, R. OLBERG et V. IPATIEFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 537.

⁽⁷⁸⁾ A. N. MALTSEV, N. I. KOROZEV, *J. Fiz. Khim.*, 1955, **29**, 142-158.

L'acide chloroplatinique sur support d'alumine (30 g) est réduit par un courant d'hydrogène dans un four horizontal, 3 heures à 100°, puis 17 heures à 200°, 300° ou 400° suivant les expériences ; la durée de réduction est portée à 48 heures pour les catalyseurs à 10 p. 100 et à 6 p. 100 de platine.

A la température de réduction préconisée par Ipatieff, 300°, commence une modification thermique du catalyseur ; en règle générale, la réduction sera donc effectuée à 200°.

Pour éliminer l'oxygène contenu comme impureté dans l'hydrogène, on fait passer le gaz au préalable sur platine à 350°.

b) **Nickel-kieselguhr.** — Ce catalyseur a été préparé selon Adkins ⁽⁷⁹⁾ : le support étant du kieselguhr des Sociétés des Silices de France, qual. 240.

On obtient ainsi les catalyseurs P₁, P₂, P₃, P₄ ; nous avons aussi utilisé plusieurs échantillons commerciaux (OP₁, OP₂).

c) **Autres catalyseurs.** — Le cuivre sur alumine est préparé selon Ipatieff ⁽⁸⁰⁾, le chromite de cuivre selon Adkins ⁽⁸¹⁾, sans modifications des techniques.

2) **Régénération.** — La régénération des catalyseurs précédents peut être effectuée en faisant passer sur ces catalyseurs de l'oxygène pur à 200° pendant 7 heures, ou à 250° pendant 4 heures, ou à 300° pendant 1 h 30.

La régénération par la vapeur d'eau est insuffisante.

B) Appareillage.

Les hydrogénolyses sous pression ont été effectuées dans des autoclaves rotatifs Ipatieff en acier inoxydable. L'autoclave réservé aux hydrogénolyses sur nickel a une capacité de 500 cm³ ; les hydrogénolyses sur platine sont effectuées dans un autoclave spécial, avec une chemise de cuivre, ce qui réduit le volume libre à 410 cm³ ; dans quelques expériences, le volume libre a été réduit à 200 cm³, en introduisant dans l'autoclave un cylindre de cuivre plein.

Les autoclaves sont chauffés dans des fours qui permettent d'atteindre, à l'intérieur de l'autoclave, la température de 350° après 1 heure de chauffe.

Après l'expérience, l'autoclave est refroidi par l'air comprimé, de 300° à 200° en 10 minutes, puis par l'eau de 200° à 20° en 5 minutes.

⁽⁷⁹⁾ L. W. COVERT, R. CONNOR et H. ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 1651.

⁽⁸⁰⁾ V. IPATIEFF et V. HAENSEL, *Ibidem*, 1942, **64**, 520.

⁽⁸¹⁾ *Organic Syntheses Collective*, vol. II, p. 142.

La mesure de la pression avant et après l'expérience (P_i et P_f) et la mesure du volume de gaz résiduel par compteur (V) permettent de déterminer le nombre de moles d'hydrogène absorbé.

$$N = \frac{V}{22,4} \frac{P_i - P_f}{P_f}$$

II. — HYDROGÉNOLYSE DU MÉTHYLCYCLOPENTANE SUR PLATINE-ALUMINE A 10 p. 100 DE PLATINE

A) Les expériences ont été effectuées avec 30 g de carbure et 3 g de catalyseur.

Le rendement est déterminé par la mesure de l'indice de réfraction du catalysat par référence à des mélanges étalons.

B) Expériences démontrant l'empoisonnement ou portant sur les causes de l'arrêt de la réaction (tableau XIV).

Une série de trois expériences identiques (22, 23, 24), réalisées avec le même catalyseur, à 310°, sous 30 atm de pression initiale d'hydrogène, et avec une durée de réaction de 45 minutes, a mis en évidence l'empoisonnement du catalyseur.

TABLEAU XIV
Empoisonnement du catalyseur.

Exp. n°	n	Rdt p. 100	Exp. n°	n	Rdt p. 100
22	1,3922	46	33	1,3983	29
23	1,4052	10	34	1,4002	24
24	1,4074	5	35	1,3980	30
25	1,3874	58	36	1,3980	30
26	1,3839	68	37	1,4015	21
27	1,4035	15	38	1,4007	23
28	1,3855	63	39	1,3977	30
29	1,3781	84	40	1,3987	28
30	1,4070	6	41	1,3928	44
31	1,3963	34	42	1,3938	41
32	1,4059	9	43	1,3918	46
			44	1,4035	15

Pour démontrer l'effet sur l'arrêt de la réaction des produits formés dans l'hydrogénolyse, nous avons effectué les trois essais suivants à 310°.

a) L'hydrogénolysat d'une première expérience (25) est traité dans une seconde expérience (26) avec un catalyseur neuf et une pression

initiale d'hydrogène égale à la pression finale de la première expérience (18 atm).

b) Du méthylcyclopentane pur est traité sous 30 atm d'hydrogène avec le catalyseur récupéré de l'essai 26 (essai 27).

Les expériences *a* et *b* semblent prouver que l'empoisonnement est influencé par les produits de la réaction.

L'empoisonnement par le méthylcyclopentane est prouvé par l'essai 30, où l'hydrogène a été injecté à chaud dans l'autoclave, dans lequel le carbure a été préchauffé en présence du catalyseur.

Des expériences nombreuses, réalisées avec une même préparation de catalyseur, mais soit dans une chemise de verre, soit à l'intérieur de l'autoclave lui-même, ont montré qu'il n'y avait pas empoisonnement du catalyseur par les parois de l'autoclave. La durée et la température de réduction (pourvu que celle-ci ne dépasse pas 300°) sont également sans influence sur les propriétés d'un catalyseur à 10 p. 100 de platine.

L'eau, par contre, empoisonne le catalyseur, comme le montrent des expériences réalisées avec le même catalyseur, en l'absence d'eau (essai 31), ou en présence d'eau (essai 32).

L'eau est formée dans l'autoclave à partir de l'oxygène contenu dans l'hydrogène comme impureté. Les essais 33 à 37 ont été faits avec de l'hydrogène particulièrement impur. On diminue l'empoisonnement en doublant la quantité de catalyseur (41 à 44).

Le dépôt de coke et l'empoisonnement par l'eau ne doivent pas être les seules causes d'empoisonnement. Une quantité de catalyseur à 2 p. 100 de platine, suffisante pour limiter l'empoisonnement par l'eau (9 g), donne un rendement plus faible, quand elle a été préchauffée dans l'autoclave en présence d'hydrogène seul (essai 44) que quand elle a été chauffée en présence d'hydrogène et de carbure (essai 43).

Les catalyseurs à moins de 2 p. 100 de platine préparés à 400° sont beaucoup moins actifs que ceux préparés à 200°.

III. — HYDROGÉNOLYSE DES AUTRES CARBURES

A) Les hydrogénolyses du méthylcyclopentane sur catalyseurs à pourcentages variables de platine et les hydrogénolyses du diméthyl-1-3-cyclopentane sont effectuées avec 6 g de catalyseur. Les autres conditions expérimentales sont précisées dans la partie théorique.

La durée des expériences d'hydrogénolyse est de 45 minutes pour le méthylcyclopentane, de 1 heure pour le diméthylcyclopentane.

B) Les hydrogénolyses des polyméthylcyclopentanes ont été effectuées dans les conditions précisées dans le tableau XV.

Dans certaines expériences avec le triméthylcyclopentane, on a réduit

le volume libre de l'autoclave à 200 cm³. Le volume libre de l'autoclave sera donc précisé.

C) **Hydrogénolyse des carbures dihydroterpéniques.** — Isocamphane et camphane.

1) *Isocamphane.* — L'hydrogénolyse de l'isocamphane a été effectuée sur 50 g, en présence de 5 g de catalyseur.

La durée de montée en température est de 2 heures.

Sur nickel, la durée de la chute de pression diminue quand on augmente la pression initiale, à condition que la température d'équilibre T₃ soit nettement supérieure à T₁ (1 h 30 pour P_i = 50, 2 heures pour P_i = 30 atm). Une fois la chute de pression terminée, la déméthylation se poursuit pendant environ 3 heures.

TABLEAU XV
Hydrogénolyse des polyméthylcyclopentanes.

Exp.	Carbure	Catal	T	t	m	P	DP
1	(a)	3 g Pt 10 p. 100	335°	1 h	15	15	3
2	(a)	5 g Pt 0,37 p. 100	350°	1 »	15	15	
3	(a)	5 g Al ₂ O ₃	340°	1 »	15	15	
4	(a)	6 g Pt 10 p. 100	345°	1 »	30	30	8
5	(a)	6 g Pt 0,6 p. 100	345°	1 »	30	30	4
6	(a)	6 g Al ₂ O ₃	355°	4,30	20	30	0
7	(b)	3 g Pt 10 p. 100	345°	6 »	30	50	8
8	(b)	3 g Pt 10 p. 100 (*)	350°	6 »	30	50	4
9	(b)	5 g Al ₂ O ₃	315°	3 »	25	50	0
10	(b)	5 g Al ₂ O ₃	350°	6 »	25	50	0
11	(b)	3 g SiO ₂	315°	6 »	15	30	0
12	(b)	3 g SiO ₂	350°	6 »	15	30	0
13	(c)	6 g Pt 10 p. 100	360°	2 »	30	30	2
14	(c)	6 g Al ₂ O ₃	360°	6 »	30	30	-2 (**)
15	(d)	5 g Al ₂ O ₃	320°	6 »	20	30	0
16	(d)	5 g Al ₂ O ₃	355°	6 »	20	30	0
17	(d)	2 g SiO ₂	320°	5 »	20	30	0

(a) = triméthyl-1,1,3-cyclopentane ; (b) = tétraméthyl-1,1,2,4-cyclopentane ; (c) = tétraméthyl-1,1,3,4-cyclopentane ; (d) = pentaméthyl-cyclopentane.

P = pression initiale d'hydrogène ; DP = chute de pression à 20° ; m = masse de carbure ; SiO₂ représente le kieselguhr décrit.

Les expériences 1 à 3 sont réalisées avec un volume libre de 200 cm³, les autres avec un volume libre de 410 cm³.

(*) L'alumine servant de support est de l'alumine Péchiney ; dans cette expérience, pour déterminer la température où commence la chute de pression, l'autoclave a été porté successivement à 230° (3 : 00), 280° (3 : 00), 320° (3 : 00), 350° (6 : 00).

(**) La pression finale est supérieure à la pression initiale, car il s'est formé des aromatiques, donc de l'hydrogène.

Sur platine, l'hydrogénolyse dure à peu près 2 heures sur un catalyseur régénéré (R), 1 heure sur catalyseur (D) partiellement empoisonné et 1 demi heure sur un catalyseur (E) totalement empoisonné.

2) *Camphane*. — L'hydrogénolyse a été effectuée sur des quantités variables de camphane (20, 30, 50 g) et sous des pressions initiales d'hydrogène variables. L'hydrogénolyse est, sur nickel comme sur platine, un peu plus lente que dans le cas de l'isocamphane.

Les températures T_1 , où s'amorce la réaction, sont d'ailleurs plus élevées pour le camphane que pour l'isocamphane.

DEUXIÈME PARTIE

Méthodes de séparation et d'analyse des mélanges de carbure.

I. — CHROMATOGRAPHIE DE GAZ ET DISTILLATION

Utilisation de la chromatographie de gaz. — La chromatographie de gaz nous a permis de réaliser de manière précise et rapide les dosages de mélanges de carbures décrits dans la première partie théorique et d'analyser au moins partiellement les mélanges complexes décrits dans la troisième partie théorique.

1) **Appareil et colonnes utilisés.** — L'appareil est un Griffin, fonctionnant avec une dépression à la sortie des colonnes ; l'appareil détecteur est un catharomètre ; les colonnes sont thermostatées.

Nous avons travaillé en général avec quatre colonnes ; comme support de la phase stationnaire, nous avons préféré à la célite une brique réfractaire tamisée à 40-50 mesh, qui donne une plus faible perte de charge.

Les phases stationnaires utilisées sont l'huile de paraffine, le squalane, le phtalate de nonyle, et la silicone élastomère E. 301. Le pourcentage de phase stationnaire par rapport à l'adsorbant est voisin de 30 p. 100 dans tous les cas. Il est important, pour l'efficacité de la colonne, que la brique soit bien séchée et que l'imprégnation soit réalisée très lentement : la phase stationnaire est dissoute dans le solvant adéquat ; la brique est recouverte par la solution ; on évapore le solvant sous vide pendant 24 à 36 heures sans dépasser 50°.

Pour les carbures aliphatiques, les phases stationnaires donnant le maximum d'efficacité sont d'abord l'huile de paraffine, puis le squalane. La première permet une bonne séparation des méthylhexanes iso-

mères; cette séparation est mal réalisée sur les autres colonnes, à l'inverse des isomères hexaniques aliphatiques, qui sont facilement séparables sur toutes les colonnes.

Sur toutes les colonnes utilisées, les carbures cyclopentaniques sortent après les aliphatiques de même point d'ébullition et donnent des pics plus larges.

Il s'ensuit que les couples suivants de carbures ne peuvent être séparés :

méthylcyclopentane et diméthyl-2-4-pentane; triméthyl-1-1-3-cyclopentane et diméthyl-2-4-hexane, etc.

Pour les corps peu volatils (cétones tri- et tétraméthylées), les colonnes de silicone sont les plus intéressantes, à cause du faible temps de rétention, bien que les pics soient légèrement dissymétriques (traîne du pic).

La séparation des carbures aromatiques est bien réalisée, à quelques exceptions près, sur les colonnes de phtalate.

2) Dosages de mélanges de carbures simples. — a) MÉLANGES D'HEXANES. — Les pics sont suffisamment séparés en utilisant deux colonnes de brique-huile de paraffine, une température de 68° et un débit de 2,6 litres à l'heure.

Le principe du dosage consiste à comparer les aires des pics, assimilés à des triangles; la vitesse de déroulement du papier étant uniforme, la largeur à mi-hauteur est mesurée au chronomètre en secondes, la hauteur en graduations de l'enregistreur.

Dans de tels dosages, l'appareil donne une erreur systématique. Il a été montré qu'il était possible d'éliminer cette erreur en remplaçant les valeurs des aires par des valeurs corrigées de la forme $Ac = k(A + b)$ ⁽⁸²⁾. Cette correction est surtout importante pour les petits pics. Nous avons utilisé cette méthode pour le dosage des hexanes dans les mélanges des deux méthylpentanes, et dans les mélanges des méthyl-3-pentane et *n*-hexane.

b) MÉLANGES D'HEPTANES. — La séparation est effectuée sur quatre colonnes brique-huile de paraffine, à une température de 98°, avec un débit de 2,2 litres/heure.

Nous avons dosé les mélanges méthyl-2-hexane méthyl-3-hexane et diméthyl-2-4-pentane/méthyl-2-hexane, par le rapport des hauteurs, en étalonnant les rapports des hauteurs observés, en fonction des rapports vrais R_2 et R_1 d'une part, et de la hauteur des pics d'autre part.

3) Mélanges complexes, obtenus par hydrogénolyse des triméthyl- et tétraméthylcyclopentanes. — Les carbures en C_8 et au-delà comportant un

(82) R. MAUREL, *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 3357.

nombre de plus en plus élevé d'isomères (16 pour les aliphatiques, 15 pour les cyclopentaniques), on ne peut espérer séparer tous ces isomères par chromatographie.

TABLEAU XVI

*Reproductibilité de la composition du catalysat
sur les échantillons d'un même catalyseur.*

Exp. n°	Temps de réaction	Méthyl-2-pentane (1)	Méthyl-3-pentane (2)
1	3 heures	72,10 p. 100	95,4 p. 100
2	3 »	72,7 »	95,6 »
3	3 »	67,9 »	86,1 »
4	3 »	68,5 »	86,9 »
5	1,30	67,6 »	86,1 »
7	0,45	68 »	86,9 »
8	0,30	67,6 »	85,2 »
9	0,15	68,5 »	86,8 »
10 (3)	0 »	69,5 »	80 »

Les expériences 1 à 5 ont été réalisées avec des échantillons de catalyseur fraîchement préparés. Les expériences 6 à 10 avec des échantillons régénérés du même catalyseur.

Les expériences 1 et 2 sont effectuées avec $T = 275^{\circ}$, $P_i = 30$ atm.

Les expériences 3 à 10 avec $T = 310^{\circ}$, $P_i = 30$ atm.

Les numéros des essais correspondent au tableau I.

(1) Dans le mélange des méthylpentanes.

(2) Dans le mélange méthyl-3-pentane-*n*-hexane.

(3) Précision des mesures dans cette expérience 4 p. 100.

TABLEAU XVII

*Reproductibilité de la composition du catalysat
sur différents catalyseurs à 10 p. 100 de platine.*

Exp. n°	R ₂	R ₁	Exp. n°	R ₂	R ₁
3	2,13	5	45	2,27	6,1
27	2,27	5,6	46	2,29	5,7
33	2,23	6,5	47	2,29	6,3
34	2,18	5	48	2,33	6,2
36	2,15	6,2	49	2,23	5,8
40	2,21	6			

R_2 = méthyl-2-pentane/méthyl-3-pentane ;

R_1 = méthyl-3-pentane/*n*-hexane.

Les autres résultats d'analyse ont été donnés dans la partie théorique.

A) Nous nous sommes d'abord limité à l'étude des carbures cyclopentaniques obtenus par hydrogénolyse sur alumine.

Nous avons remarqué que les carbures cyclopentaniques préparés par nous (triméthyl- et tétraméthylcyclopentanes) pouvaient être groupés d'après leur temps de rétention à la chromatographie (sur quatre colonnes de silicone à 89°, avec un débit de 2,3 litres/heure).

Un carbure d'un groupe n'est pas séparé d'un carbure du même groupe, mais est séparé d'un carbure d'un groupe voisin.

Les temps de rétention des carbures sont indiqués dans le tableau XVIII, en minutes et en secondes, avec une erreur absolue de 5 secondes (donc relative de moins de 1 p. 100).

L'ordre des temps de rétention des carbures, donc les groupes qu'ils constituent, est conservé quand on change de phase stationnaire; sur une colonne brique-huile de paraffine, on obtient les mêmes groupes de carbures, d'après les temps de rétention.

TABLEAU XVIII

Temps de rétention des carbures témoins
sur quatre colonnes de silicone, $T = 89^\circ$, débit = 2,3 litres/heure.

	Carbures	τ	E
Groupe I	Gemdiméthyl	—	88°
	Diméthyl-1-3	9,55	91°
	Diméthyl-1-2 trans	10,22	92°
Groupe II	Diméthyl-1-2 cis	12,27	100°
	Triméthyl-1-1-3	12,48	105°
Groupe III	Triméthyl-1-2-3 trans-cis	14,50	110°
	Triméthyl-1-2-4 trans-cis	14,10	109°
Groupe IV	Triméthyl-1-1-2	16,30	114°
	Triméthyl-1-2-3 cis-trans	17,00	117°5
	Tétraméthyl-1-1-3-3	17,11	118°
Groupe V	Tétraméthyl-1-1-3-4 trans	17,47	122°
	Triméthyl-1-2-3 cis-cis	17,59	123°
Groupe VI	Tétraméthyl-1-1-2-4	22,25	129°
	Tétraméthyl-1-1-2-3 trans	23,05	130°
	Tétraméthyl-1-1-3-4 cis	23,52	131°
Groupe VII	Tétraméthyl-1-1-2-3 cis	29,52	136°
	Tétraméthyl-1-1-2-5	31,16	138°

τ = temps de rétention E = point d'ébullition en minutes secondes ;

La classification selon les temps de rétention correspond à celle qui pourrait être faite selon les points d'ébullition. Étant donnée la correspondance entre les temps de rétention et les points d'ébullition, on doit s'attendre à ce que le propylcyclopentane passe en même temps que le tétraméthyl-1-1-2-4-cyclopentane; les méthyl-éthyl-1-3- et 1-2-trans-cyclopentanes, en même temps que le tétraméthyl-1-1-3-4-trans-cyclopentane; l'isopropylcyclopentane et le méthyl-éthyl-1-2-cis-cyclopentane doivent passer un peu avant les carbures du groupe 6; nous l'avons vérifié pour le premier de ces cinq carbures.

Le groupe III est particulièrement intéressant, car il ne contient pas de gemdiméthylcyclopentanes, et aucun des carbures cyclohexaniques ne peut passer en même temps que lui. La présence du groupe III dans les chromatogrammes des produits de nos réactions prouve donc la migration des méthyles des carbones quaternaires.

Application. — La classification décrite plus haut peut être appliquée aux mélanges de carbures ne contenant que des carbures cyclopentaniques, ce qui est le cas des catalysats sur alumine des polyméthylcyclopentanes, comme le montre le tableau XIX, qui donne leurs constantes physiques et leurs analyses CH.

TABLEAU XIX

Propriétés physiques et analyses des catalysats des polyméthylcyclopentanes.

Exp. n°	Carbure	Catal.	n_D^{20}	d_4^{17}	H p. 100	C p. 100
7	(b)	Pt 10 p. 100	1,4065	0,7342	15,37	85,50
8	(b)	Pt 10 p. 100	1,4110	0,7424	14,94	85,53
9	(b)	Al ₂ O ₃	1,4172	0,7519	14,46	85,81
—	(d) (1)	—	1,4295	0,7832	14,47	85,46
15	(d)	Al ₂ O ₃	1,4252	0,7657	14,38	85,54
16	(d)	Al ₂ O ₃	1,4282	0,7587	14,49	85,63
<i>Carbures de référence (2) :</i>						
Carbures cyclopentaniques . . .			0,75 à 0,79		14,37	85,63
Aliphatiques en C 9 . . .			0,71 à 0,73		15,72	84,28
Aliphatiques en C 10 . . .			0,72 à 0,74		15,59	84,41

(1) Constantes physiques du mélange de cyclopentaniques en C₁₀, (d) obtenu par hydrogénolyse de l'isocamphane, servant dans les expériences 15 et 16.
 (2) D'après EGLOFF (*Physical constants of hydrocarbons*, N. Y., 1953). Les numéros des expériences correspondent à ceux du tableau XV.

Le tableau XX montre que tous les groupes de carbures, sauf le groupe IV, sont présents dans les catalysats. Nous soulignerons de plus :

TABLEAU XX

Analogie des produits de réaction sur alumine de divers cyclopentaniques; temps de rétention sur quatre colonnes de silicone, T = 89°, débit = 2,3 litres/heure.

Pics	Tétra-méthyl-1-1-3-4		Tétra-méthyl-1-1-2-4		Tri-méthyl-1-1-3		
	τ	m p. 100	τ	m p. 100	τ	m p. 100	
1	10,08	17,5	10,11	16	10,10	37	Diméthyl du Groupe I
2	10,54	6,5	10,52	2	10,55	14	Non identifié.
3	12,48	35	12,52	7	12,52	—	Triméthyl-1-1-3.
4	14,13	12	14,13	22	14,35	11	Groupe III.
	14,44	9					
5	15,37	3	15,32	1			Non identifié.
6	18,06	—	17,49	23	18,20	27	Groupe V.
7	19,28	3	19,24	2			Non identifié.
					21,40	11	
8	22,23	3	22,51	—			Tétraméthyl-1-1-2-4 ou
							Groupe VI.
9	23,55	—					Tétraméthyl-1-1-3-4 cis
							ou Groupe VI.
10	26,35	6,5	26	17			Non identifié.
11	29,35	4,5	29,40	10			Groupe VII.

m p. 100 = des carbures en C 7, C 8 et C 9, compte non tenu des corps de départ et des corps confondus avec eux à la chromatographie.
 τ = temps de rétention mesuré dans les mêmes conditions que le tableau XVIII.
 Le pic 7 pourrait correspondre à l'isopropylcyclopentane.

1) *L'identité*, sinon en composition, du moins en nature, des catalysats des tétraméthyl-1-1-2-4 et tétraméthyl-1-1-3-4-cyclopentanes, et dans une certaine mesure, du triméthyl-1-1-3-cyclopentane.

2) *La présence*, dans tous les cas des isomères trans-cis des 1-2-4- et 1-2-3-triméthylcyclopentanes; l'absence des diméthyl-1-2-cis et triméthyl-1-1-2-cyclopentanes.

3) *Les proportions de tétraméthyl-1-1-3-4-trans et cis-cyclopentanes*, qui étaient respectivement de 55 p. 100 et 45 p. 100 avant la réaction, sont de 73 p. 100 et 27 p. 100 après la réaction.

B) Par hydrogénolyse des trois mêmes carbures sur platine-alumine, on obtient les mêmes carbures cyclopentaniques que par hydrogénolyse sur alumine, mais en même temps, des carbures aliphatiques.

Ces aliphatiques peuvent avoir des temps de rétention différents de ceux des carbures cyclopentaniques : c'est le cas notamment d'un groupe de deux pics (C) situés entre les groupes IV et V (temps de rétention de 17 : 30 à 17), qui apparaît dans les hydrogénolyses des trois carbures.

Mais certains de ces aliphatiques peuvent avoir un temps de rétention voisin de celui des cyclopentaniques et ne pas s'en séparer dans la chromatographie : ainsi le diméthyl-2-4-hexane passe en même temps que le triméthyl-1-1-3-cyclopentane.

Nous avons dû mettre au point une méthode qui permette de déterminer à quels pics correspondent les aliphatiques d'un mélange et de déterminer grossièrement leurs constantes physiques. Nous nous sommes limités aux aliphatiques ayant des points d'ébullition compris entre 100° et 120°.

Nous avons fait deux hydrogénolyses du tétraméthyl-1-1-2-4-cyclopentane sur platine-alumine à 10 p. 100 de platine ; l'une donne une quantité importante d'aliphatiques d'après les constantes : $n_D^{20} = 1,4064$; $d_{17}^4 = 0,7342$; l'autre en donne beaucoup moins ($n_D^{20} = 1,4110$; $d_{17}^4 = 0,7424$) ; on obtient ainsi deux mélanges I et II.

Dans chaque mélange, quatre pics ou groupes de pics A, B, C, D, correspondent aux carbures ayant un point d'ébullition compris entre 110° et 122°.

Le pic A a un temps de rétention voisin du triméthyl-1-1-3-cyclopentane ; les pics B, un temps de rétention voisin des triméthyl-1-2-3- et 1-2-4-trans-cyclopentanes ; le pic D est voisin du tétraméthyl-1-1-3-4-trans-cyclopentane ; les pics C ne correspondent à aucun carbure cyclopentanique.

Les pics A et C sont plus importants dans le mélange I que dans le mélange II.

On sépare chaque mélange, par distillation, en plusieurs fractions ne possédant que les corps ou groupes de corps A, B, C et D, en proportions variables ; chaque mélange nous a permis d'obtenir quatre de telles fractions. On détermine approximativement la composition en A, B, C, D (α_i , β_i , γ_i , δ_i) de chaque fraction et on mesure l'indice de réfraction n_i .

En supposant une additivité linéaire des indices, ce qui est compatible avec la précision des autres mesures, on peut écrire huit équations à quatre inconnues n_a , n_b , n_c , n_d , qui sont les indices de A, B, C et D :

$$\sum_a^{\delta} \alpha_i n_a = n_i$$

Le système d'équations doit être compatible ; nous l'avons vérifié et avons obtenu les valeurs approchées des quatre indices cherchés :

$$n_a = 1,397 ; \quad n_b = 1,412 ; \quad n_c = 1,397 ; \quad n_d = 1,423 (\pm 0,002).$$

Les pics B et D sont donc composés essentiellement de carbures cyclopentaniques (groupes 3 et 5 définis plus haut) et peut-être de cyclohexaniques.

A est un carbure aliphatique ; les pics C correspondent à au moins deux aliphatiques.

Les points d'ébullition de A et C peuvent être connus approximativement par la distillation : A : Eb = 106°-109° ; C : Eb = 118°-120°.

Remarquons que les données physiques obtenues suffisent, malgré leur imprécision, à éliminer l'hypothèse de la présence des triméthylpentanes ($n > 1,403$) dans ces coupes de distillation.

— A ne peut être que le diméthyl-2-2-hexane, ou le diméthyl-2-4-hexane, ou le diméthyl-2 5-hexane.

— C ne peut être qu'un méthylheptane ou l'éthylhexane.

Ces derniers carbures ne peuvent être obtenus que par hydrogénolyse d'une liaison C-C tertiaire-secondaire des méthyléthylcyclopentanes et de l'isopropylcyclopentane, ou, ce qui est plus probable, par hydrogénolyse d'une liaison C-C bisecondaire du *n*-propyl-cyclopentane. L'hydrogénolyse de ce dernier carbure nous a d'ailleurs donné le groupe de pics C ; nous avons donc de fortes présomptions pour qu'il apparaisse, au moins comme intermédiaire, dans l'hydrogénolyse des tétraméthylcyclopentanes.

Dans les fractions supérieures, la multiplication du nombre des isomères ne nous permet pas d'appliquer la méthode décrite et pour les queues de distillation des hydrogénolysats sur platine et alumine des deux tétraméthylcyclopentanes, nous nous sommes borné à vérifier l'identité des pics obtenus. Certains de ces pics ont été également obtenus dans les queues de l'hydrogénolysat du triméthylcyclopentane sur platine-alumine à 10 p. 100 de platine.

Distillation. — La colonne utilisée pour les distillations de précision est une colonne à bande tournante Haage. La vitesse de distillation est de 1 à 2 cm³ à l'heure ; la rétention de 1,2 cm³.

Elle permet de séparer correctement, en une distillation, deux carbures bouillant à 7°-8° d'écart.

La distillation des mélanges complexes obtenus dans les hydrogénolyses des polyméthylcyclopentanes ne permet pas d'isoler des constituants purs, mais nous avons vu l'utilisation que l'on peut en tirer.

Combinée à la chromatographie, la distillation permet en outre de déterminer le rendement d'une telle hydrogénolyse : on voit clairement la méthode suivie sur le tableau XXI. Les rendements des diverses hydrogénolyses sont portés dans le tableau XXII.

TABLEAU XXI

*Détermination du rendement des transformations
du tétraméthyl-1-1-2-4-cyclopentane sur Pt-Al₂O₃.*

Exp. n° 8 du tableau XV.

Fractions	Masse	x p. 100	y p. 100	z p. 100
1 à 7	5	49	0	0
8	0,8	7,8	18 ± 1,2	1,4 ± 0,1
9	0,9	8,8	55 ± 4	4,9 ± 0,4
10	1,05	10,2	85 ± 7	8,5 ± 0,8
11	0,9	8,8	75 ± 6	6,6 ± 0,5
Résidu	1,6	15,4	50 ± 4,5	7,7 ± 0,7
				29,1 2,5

x : masse de la fraction, exprimée en p. 100 de la masse totale de l'hydrogénolysat.
 y : p. 100 de tétraméthylcyclopentane dans la fraction envisagée.
 z : masse de tétraméthylcyclopentane dans la fraction envisagée, exprimée en p. 100 de la masse totale de l'hydrogénolysat. $z = x \cdot y$, $dz/z = dy/y$, d'où $dz = z \cdot dy/y = xdy$.

TABLEAU XXII

*Rendement des transformations catalytiques
des polyméthylcyclopentanes.*

Exp. n°	Carbure	Catalysat	Rdt p. 100		
7	(b)	Pt 10 p. 100	85 ± 3		
8	(b)	Pt 10 p. 100	70 ± 3		
10	(b)	Al ₂ O ₃	40 ± 4		
				p. 100 trans	p. 100 cis
13	(c)	Pt 10 p. 100	45 ± 3	71	29
14	(c)	Al ₂ O ₃	22 ± 3	73	27

(b) Tétraméthyl-1-1-2-4-cyclopentane.
 (c) Tétraméthyl-1-1-3-4-cyclopentane cis et trans dans les proportions 45/55. Dans le rendement des transformations du carbure (c), il n'est pas tenu compte des isoméries cis-trans.
 Les numéros des essais correspondent à ceux du tableau XV.

II. — ANALYSE STRUCTURALE

Dans les hydrogénolyses de l'isocamphane et du camphane, on obtient un mélange complexe de carbures aliphatiques, cyclopentaniques et bicycliques, cyclohexaniques et aromatiques.

Nous avons cherché à séparer ce mélange en deux grands groupes : carbures aromatiques et carbures cyclohexaniques ; mélange de carbures aliphatiques, bicycliques, cyclopentaniques (A-B-C).

1) **Obtention et analyse du mélange A-B-C.** — La déshydrogénation sélective selon Zelinskii ⁽⁸³⁾ sur platine-alumine à 320° ou 350° et l'élimination des aromatiques formés par l'oléum à 20 p. 100 ont été utilisées pour séparer les carbures cyclohexaniques, du reste du catalysat.

Les fractions moyennes de distillation du mélange A-B-C restant correspondent aux carbures monocycliques. Leurs constantes sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU XXIII

Constantes physiques des fractions de carbures obtenues dans l'hydrogénolyse de l'isocamphane.

PE	n_D^{20}	M	d_{47}^4	C p. 100	H p. 100
Fractions correspondant aux cyclopentanes en C 9 dans le catalysat sur nickel					
130-143	1,4325	124	0,8000	85,63	14,48
138-143	1,4312	127		86,15	14,19
143-149	1,4359	128		86,24	13,97
140-147	1,4418	129			
Fractions correspondant aux cyclopentanes en C 10 dans le catalysat sur platine					
145-154	1,4342	132	0,7974	86,17	14,15
146-154	1,4300	137	0,7815	85,65	14,34
149-154	1,4328	135	0,7923	85,53	14,32
Naphtènes théorie : C. p. 100 = 85,63 ; H p. 100 = 14,37. Bicycliques théorie : C p. 100 = 86,87 ; H p. 100 = 13,13.					

2) **Déshydrogénation à 350° des carbures cyclohexaniques obtenus dans l'hydrogénolyse de l'isocamphane sur platine.** — On élimine les queues de distillation après chaque déshydrogénation. Malgré cette précaution, le catalyseur est empoisonné et doit être régénéré après chaque passe. Après deux passes à 350°, le catalysat peut être considéré comme totalement déshydrogéné ; une troisième déshydrogénation donne en effet moins de 0,6 p. 100 de transformation.

(83) J. E. GERMAIN, *Thèse*, 1952, Paris.

La détermination par le volume de gaz recueilli du pourcentage de cyclohexaniques contenus dans le mélange coïncide avec l'analyse à la chromatographie.

La déshydrogénation des produits d'hydrogénolyse du camphane est très faible : moins de 3,5 p. 100 d'aromatiques sur platine, moins de 5 p. 100 sur nickel.

3) **Séparation des aromatiques par chromatographie.** — Les aromatiques sont séparés du reste du catalysat par chromatographie frontale sur 10 fois leur poids de silice 80-100 meshs dans l'appareil décrit, par ailleurs ⁽⁸⁴⁾ ; le méthanol sert d'éluant.

Dans le cas des aromatiques que nous obtenons (tri- et tétraméthylbenzènes) la pression d'azote ne peut être utilisée, et, même sans pression, la séparation n'est qu'imparfaite ; on effectue plusieurs chromatographies successives jusqu'à obtention des aromatiques purs (ils sont jugés tels quand l'indice dépasse 1,50).

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Ce travail nous permet de tirer des conclusions dans deux domaines différents : celui de l'hydrogénolyse et celui de la théorie des catalyseurs platine-alumine.

1) Nous avons pu montrer que la réaction d'hydrogénolyse des carbures cyclopentaniques était beaucoup plus complexe que ne le laissaient prévoir les travaux antérieurs sur ce sujet.

a) Les vitesses relatives de coupures des diverses liaisons C-C, tertiaires-secondaires et bisecondaires, et, par suite, la composition de l'hydrogénolysat, varient considérablement avec les conditions expérimentales (pression initiale d'hydrogène, température de réaction, concentration du platine sur le support).

b) Dans le cas où le carbure soumis à l'hydrogénolyse comporte plus de deux substituants sur le cycle, il se produit, en même temps que la réaction principale d'hydrogénolyse, des réactions de déméthylation et d'isomérisation.

2) Du point de vue de la théorie de la catalyse, notre travail permet de souligner les deux faits suivants :

a) La variation des rapports des vitesses de coupures des liaisons C-C tertiaires-secondaires et bisecondaires paraît liée à certaines caractéristiques physiques du platine sur le support et, par suite, peut servir

⁽⁸⁴⁾ *Sciences of Petroleum*, vol. V, Part. I, Oxord, 1950, p. 133.

de base à une méthode d'étude des catalyseurs platine alumine ; une telle méthode semble s'avérer supérieure à celle utilisant la variation de la vitesse de réaction.

b) Les réactions de déméthylation et d'isomérisation, qui se produisent sur le support seul, sont beaucoup plus importantes sur un catalyseur comportant aussi un métal. Cet effet promoteur du métal nous semble devoir constituer une voie d'accès à l'étude, par des moyens chimiques, des catalyseurs bifonctionnels du type platine sur alumine.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*.

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 2^e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3379, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4085. — 5-1960.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Magnétisme et catalyse.

VU ET APPROUVÉ

Paris, le 16 avril 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

